

Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Caracterização Química e Ecotoxicológica de Escórias e Cinzas Resultantes da Co-Combustão de Lamas e Carvão

RUI Pedro Fernandes BARBOSA

*Dissertação apresentada à Universidade
Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e
Tecnologia, para a obtenção do grau de
Mestre em Bioenergia*

Lisboa
2005

Aos meus Pais, sempre.

À Rita, pela compreensão.

FICHA TÉCNICA

Título: Caracterização química e ecotoxicológica de escórias e cinzas resultantes da co-combustão de lamas e carvão

Autor: Rui Pedro Fernandes Barbosa

Objectivo do presente trabalho: Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, para a obtenção do grau de Mestre em Bioenergia

Âmbito do estudo: Trabalho de investigação destinado à avaliação de impactes associados à co-combustão de carvão com biomassa. O presente trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia

Orientação científica do trabalho: Professor Doutor J. F. Santos Oliveira (Professor Catedrático da UNL/FCT)

Co-orientação científica do trabalho: Doutora Helena Lopes (Investigadora Auxiliar do INETI) e Professor Doutor Nuno Lapa (Professor Auxiliar da UNL/FCT)

Contactos do autor: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Edifício Departamental, 3º piso, gabinete 377, Quinta da Torre, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal. Tel/fax: (351) 212948543. Correio electrónico: rfb@fct.unl.pt e rpfb@iol.pt

Local: Monte de Caparica

Ano: 2005

O conteúdo da presente dissertação é da inteira responsabilidade do autor.

Não é autorizada a reprodução, total ou parcial, do conteúdo da presente dissertação, sem a autorização prévia do autor, por escrito.

É autorizada a citação do conteúdo da presente dissertação, desde que acompanhada da respectiva referência bibliográfica, de acordo com as normas internacionais e de citação de trabalhos científicos.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor J. F. Santos Oliveira, Professor Catedrático da UNL-FCT, pela orientação do presente trabalho e por ter incentivado e apoiado o candidato na realização deste projecto. Agradece-se, igualmente, as condições laboratoriais proporcionadas e a ligação entre o candidato e o Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera, da UNL-FCT.

À Doutora Helena Lopes, Investigadora Auxiliar do INETI, e ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da UNL-FCT, pela co-orientação do presente trabalho. A experiência, o conhecimento e o ânimo transmitidos foram de vital importância para a elaboração dos ensaios de laboratório e para a escrita do presente documento.

À Professora Benilde Mendes, Professora Associada da UNL-FCT, pelas condições proporcionadas no laboratório de microbiologia/ecotoxicologia e pelas palavras de apoio que foram transmitidas ao candidato, em especial nos momentos mais difíceis da preparação deste documento.

Ao Doutor Ibrahim Gulyurtlu, Investigador Coordenador do INETI e Director da Unidade de Engenharia, Protótipos e Projectos Especiais do DEECA, por ter proporcionado as condições para a realização dos ensaios de combustão.

À Doutora Dulce Boavida, Investigadora Auxiliar do INETI, por ter fornecido as informações relativas ao reactor de combustão e às condições de ensaio.

À Dr^a. Ana Luísa Fernando e à Dr^a. Paula Duarte, Assistentes da UNL-FCT, por terem dado apoio na realização das determinações de metais por espectrofotometria de absorção atómica e na realização dos ensaios pelo sistema Microtox[®].

Ao Eng^o João Morais, Assistente da UNL/FCT, pelas discussões técnicas e pelo apoio manifestado.

À Dr^a Luísa Racha e à Dr^a Paula Teixeira, bolseiras do INETI, pela realização dos ensaios de combustão e pelas informações fornecidas, relativas aos ensaios de combustão.

Aos colegas do mestrado em Bioenergia pela união que, ainda hoje, se manifesta.

À Sr^a. Rita Braga, técnica do GDEH/FCT/UNL, e à Sr^a. Rosa Pinto, auxiliar de laboratório do GDEH/FCT/UNL, pelo apoio que deram na realização de análises laboratoriais.

À Sr^a. Lurdes Carvalho, secretária do GDEH/FCT/UNL, pela colaboração na gestão do projecto Bimetal.

Por último, à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, do Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, por ter financiado o projecto Bimetal.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA	XVII
INTRODUÇÃO	1
1 PRODUÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS URBANAS	3
1.1 EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS URBANAS	3
1.2 EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE LAMAS RESIDUAIS URBANAS	9
1.3 GESTÃO E POSSÍVEIS DESTINOS DAS LAMAS RESIDUAIS URBANAS	10
1.3.1 <i>Utilização de lamas na agricultura</i>	12
1.3.2 <i>Utilização em sistemas de incineração</i>	16
1.3.2.1 Vantagens e desvantagens da incineração	20
2 TECNOLOGIAS PARA A COMBUSTÃO DE LAMAS RESIDUAIS URBANAS	22
2.1 SITUAÇÃO ACTUAL	22
2.2 SISTEMAS DE COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO	23
3 ASPECTOS LEGAIS RELATIVOS À GESTÃO DE RESÍDUOS	25
3.1 REGULAMENTAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE RESÍDUOS EM ATERRO	25
3.2 REGULAMENTAÇÃO LEGAL DOS RESÍDUOS PROVENIENTES DE UNIDADES DE COMBUSTÃO	27
3.2.1 <i>Efluentes sólidos</i>	27
3.2.2 <i>Efluentes gasosos</i>	30
3.2.3 <i>Efluentes líquidos</i>	32
4 ALGUNS ASPECTOS AMBIENTAIS	33
4.1 O CONCEITO DE ECOTOXICOLOGIA	33
4.1.1 <i>Toxicidade aguda e toxicidade crónica</i>	37
4.1.2 <i>Análise de resultados ecotoxicológicos</i>	38
4.1.2.1 Classificação de substâncias puras	39
4.1.2.2 Classificação de resíduos contendo mais do que uma substância	40
4.1.2.3 Vantagens e desvantagens dos ensaios ecotoxicológicos	42
4.2 OS METAIS PESADOS COMO FACTORES DE PROMOÇÃO DE (ECO)TOXICIDADE	44
4.2.1 <i>Conceito de metal pesado</i>	44
4.2.2 <i>Metais pesados e ambiente</i>	45
4.2.3 <i>Mobilidade/dispersão dos metais pesados</i>	48
5 A LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS	50
5.1 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO	50

5.2	MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO	53
5.2.1	<i>O sistema de lixiviação</i>	53
5.2.2	<i>Factores que afectam a solubilidade dos compostos</i>	55
5.2.2.1	Influência do pH na dissolução	57
5.2.2.2	Influência das condições redox na dissolução	59
5.2.2.3	Influência da sorção na lixiviação	59
5.2.2.4	Influência dos colóides na lixiviação	61
5.2.2.5	Influência dos microrganismos na lixiviação	62
5.2.2.6	Influência dos processos de carbonatação	62
5.2.2.7	Influência dos processos de fosfatação	66
6	METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DO POTENCIAL TÓXICO E ECOTÓXICO DOS RESÍDUOS	67
6.1	ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO DA METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE DE RESÍDUOS	67
6.2	MODELO CONCEPTUAL PARA A AVALIAÇÃO DO CARÁCTER ECOTÓXICO DOS RESÍDUOS	68
6.2.1	<i>Parâmetros físico-químicos e ecotoxicológicos definidos no CEMWE e analisados no presente trabalho experimental</i>	72
6.2.1.1	Parâmetros físico-químicos definidos no CEMWE e analisados no presente trabalho experimental	73
6.2.1.2	Parâmetros ecotoxicológicos definidos no CEMWE e analisados no presente trabalho experimental	74
6.3	MATERIAL E MÉTODOS	74
6.3.1	<i>Breve descrição do reactor</i>	75
6.3.2	<i>Breve descrição dos ensaios de incineração</i>	77
6.3.3	<i>Colheita, transporte e conservação das amostras de resíduos</i>	80
6.3.4	<i>Pré-tratamento das amostras de resíduos</i>	80
6.3.5	<i>Quantificação da massa total, dos elementos estudados, nas amostras de resíduos</i>	81
6.3.6	<i>Ensaio de lixiviação/preservação dos lixiviados produzidos</i>	84
6.3.7	<i>Caracterização físico-química e ecotoxicológica dos lixiviados</i>	86
6.3.7.1	Caracterização físico-química dos lixiviados	86
6.3.7.2	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados	88
7	QUANTIFICAÇÃO DA MASSA TOTAL E CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS DO MATERIAL DO LEITO, DOS COMBUSTÍVEIS E DAS CINZAS RESULTANTES DA SUA INCINERAÇÃO	96
7.1	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS QUE FORAM SUBMETIDOS AO ENSAIO DE INCINERAÇÃO	97
7.1.1	<i>Caracterização da lama Biogran® e do carvão Carbolcol®, de acordo com as informações prestadas pelas empresas produtoras de cada um dos materiais.</i>	98
7.1.2	<i>Quantificação da massa total dos materiais que foram submetidos ao ensaio de incineração</i>	99
7.1.3	<i>Caracterização físico-química dos lixiviados do material do leito e dos combustíveis</i>	101
7.1.4	<i>Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do material do leito e dos combustíveis</i>	104
7.2	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NOS ENSAIOS DE INCINERAÇÃO	105
7.2.1	<i>Quantificação da massa total nos resíduos produzidos nos ensaios de incineração</i>	105
7.2.1.1	Quantificação da massa total nos resíduos produzidos no ensaio “A”	105
7.2.1.2	Quantificação da massa total nos resíduos produzidos no ensaio “B”	106
7.2.1.3	Quantificação da massa total nos resíduos produzidos no ensaio “C”	108
7.2.1.4	Quantificação da massa total nos resíduos produzidos no ensaio “D”	109
7.2.2	<i>Caracterização físico-química dos lixiviados dos resíduos produzidos nos ensaios de incineração</i>	110

7.2.2.1	Caracterização físico-química dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio “A”	111
7.2.2.2	Caracterização físico-química dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio “B”	113
7.2.2.3	Caracterização físico-química dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio “C”	115
7.2.2.4	Caracterização físico-química dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio “D”	117
7.2.3	<i>Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos resíduos produzidos nos ensaios de incineração</i>	119
7.2.3.1	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio “A”	120
7.2.3.2	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio “B”	120
7.2.3.3	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio “C”	121
7.2.3.4	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio “D”	122
7.3	BREVE COMENTÁRIO AOS RESULTADOS	123
8	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	124
8.1	COMPORTAMENTO DOS METAIS NOS ENSAIOS DE INCINERAÇÃO REALIZADOS	125
8.1.1	<i>Balanços de massa relativamente aos ensaios de incineração realizados</i>	125
8.1.1.1	Balanço de massa do ensaio de incineração “A”	125
8.1.1.1.1	Balanço de massa por elemento	125
8.1.1.1.2	Partição, por elemento analisado, nos materiais do leito e dos 1º e 2º ciclones	128
8.1.1.2	Balanço de massa do ensaio de incineração “B”	131
8.1.1.2.1	Balanço de massa por elemento	131
8.1.1.2.2	Partição, por elemento analisado, nos materiais do leito e dos 1º e 2º ciclones	133
8.1.1.3	Balanço de massas do ensaio de incineração “C”	136
8.1.1.3.1	Balanço de massas por elemento	136
8.1.1.3.2	Partição, por elemento analisado, nos materiais do leito e dos 1º e 2º ciclones	139
8.1.1.4	Balanço de massa do ensaio de incineração “D”	142
8.1.1.4.1	Balanço de massa por elemento	142
8.1.1.4.2	Partição, por elemento analisado, nos materiais do leito e dos 1º e 2º ciclones	144
8.1.2	<i>Taxa de emissão de metais pesados para a atmosfera</i>	147
8.1.3	<i>Factor de enriquecimento de metais pesados nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes</i>	149
8.1.4	<i>Avaliação global do comportamento dos metais pesados</i>	153
8.2	COMPORTAMENTO FACE À LIXIVIAÇÃO, DOS RESÍDUOS E MATERIAIS ANALISADOS	160
8.2.1	<i>Elaboração de um Índice Químico como método para a ordenação química dos diversos materiais analisados</i>	160
8.2.1.1	Aplicação do Índice Químico aos diferentes materiais analisados	162
8.2.1.1.1	Aplicação do Índice Químico Efectivo	162
8.2.1.1.2	Aplicação do Índice Químico Potencial	165
8.2.1.2	Avaliação global dos Índices Químicos obtidos	167
8.2.2	<i>Determinação do carácter ecotóxico/tóxico dos resíduos</i>	168
8.2.2.1	Carácter tóxico e ecotóxico do material do leito e dos combustíveis	169
8.2.2.1.1	Carácter tóxico e ecotóxico do material usado no leito	169
8.2.2.1.2	Carácter tóxico e ecotóxico da lama Biogran®	170
8.2.2.1.3	Carácter tóxico e ecotóxico do carvão Carbocol®	172
8.2.2.1.4	Carácter tóxico e ecotóxico dos resíduos produzidos no ensaio “A”	174
8.2.2.1.5	Carácter tóxico e ecotóxico dos resíduos produzidos no ensaio “B”	176
8.2.2.1.6	Carácter tóxico e ecotóxico dos resíduos produzidos no ensaio “C”	179
8.2.2.1.7	Carácter tóxico e ecotóxico dos resíduos produzidos no ensaio “D”	181
8.2.2.1.8	Avaliação global dos carácter tóxico e ecotóxico das cinzas e dos materiais que lhes deram origem	184

8.2.3	<i>Influência dos parâmetros físico-químicos no comportamento dos indicadores ecotoxicológicos</i>	186
8.2.3.1	Relação entre as UT e o IQE máximo	186
8.2.3.2	Relação entre as UT e os parâmetros físico-químicos analisados	188
8.2.4	<i>Influência do pH na solubilidade dos metais estudados</i>	190
9	CONCLUSÕES	199
	LIMITAÇÕES DO ESTUDO	202
	REFERÊNCIAS	203

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1- Percentagem de população, de alguns países europeus, servida por ETAR's, em 1990 e em 2000	4
Figura 1.2 - Percentagem de população servida com drenagem de águas residuais urbanas e objectivo definido no PDR para 2006	5
Figura 1.3 - Percentagem de população servida por ETAR, em 1984, 1987, 1993 e 2000, por NUTS3 e em Portugal Continental, e objectivo definido no PDR, para 2006.....	6
Figura 1.4 - Evolução da população servida com sistema de drenagem de águas residuais, entre 1999 e 2002, em Portugal.....	7
Figura 1.5 - Evolução da água residual drenada e da água residual tratada, entre 1999 e 2002, em Portugal	7
Figura 1.6 – Águas residuais tratadas e não tratadas, por região, em 2000.....	8
Figura 1.7 – Variação da produção de lamas, na UE, entre 1997 e final de 2005 (previsão)	10
Figura 1.8 – Vias para o tratamento e deposição de lamas.....	12
Figura 1.9 – Câmara de combustão com injeção de resíduos ao nível da grelha “sistema mass-fired”	17
Figura 1.10 – Câmara de combustão com injeção de resíduos a um nível superior.....	18
Figura 3.1 – Gestão dos resíduos a depositar em aterro, de acordo com as suas características.....	26
Figura 3.2 – Família de resíduos “19 XX XX”, segundo a LER.....	28
Figura 3.3 – Tipos de cinzas recolhidas em unidades de tratamento térmico de resíduos	29
Figura 3.4 – Cronograma da evolução da legislação ambiental comunitária	30
Figura 4.1 – Definição de Risco de uma substância	36
Figura 4.2 – Relação concentração de poluente vs. tempo de exposição ao poluente.....	37
Figura 4.3 – Concentração de exposição, tempo de exposição e tipo de toxicidade	38
Figura 4.4 – Biacumulação de mercúrio ao longo da cadeia trófica/alimentar	45
Figura 4.5 – Dispersão e mobilidade de um poluente pelos diversos compartimentos ambientais...	48
Figura 5.1 – Tipos de ensaios de lixiviação.....	51
Figura 5.2 – Sistema de lixiviação.....	53
Figura 5.3 – Esquema de um sistema de lixiviação heterogéneo complexo.....	54
Figura 6.1 – Modelo conceptual definido no documento CEMWE	70
Figura 6.2 – Modelo conceptual para a avaliação do carácter tóxico/ecotóxico das amostras da lama residual urbana, do carvão e das cinzas (adaptado de CEMWE).....	71
Figura 6.3 – Esquema do reactor piloto, existente no DEECA/INETI, onde decorreram os ensaios de incineração de resíduos.	75
Figura 6.4 – Primeira fase de pré-tratamento das amostras analisadas (retirado de GDEH/FCT/UNL, 2002).....	81

Figura 6.5 – Aparelho de agitação, com movimento orbital, onde decorreram os ensaios de lixiviação	85
Figura 6.6– (A) Preparação de uma solução para o ensaio recorrendo a <i>V. fischeri</i> ; (B) equipamento Microtox [®] , onde decorre ensaio com o indicador <i>V. fischeri</i>	91
Figura 6.7 – Esquema da estrutura-suporte e indicação da disposição dos vasos das diferentes concentrações e repetições, relativos ao ensaio com <i>D. magna</i>	93
Figura 6.8- (A) Incubação das “ephipias” de <i>D. magna</i> ; (B) Estado de pós-eclosão das ”ephipias” com neo-natos; (C) Estrutura-suporte onde se desenvolve o ensaio; (D) Câmara escura onde são colocadas as estruturas-suporte	95
Figura 7.1 – Resumo dos materiais e resíduos sujeitos a caracterização, no presente trabalho experimental.....	97
Figura 8.1 – Balanço de massa ao ensaio de incineração “A” (massa introduzida através do material do leito (L) e do combustível (Comb.), massa detectada nas escórias (Esc) e nas cinzas volantes (CV) e massa emitida para a atmosfera, em mg e percentagem)	127
Figura 8.2 - Distribuição do As, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “A”	129
Figura 8.3 - Distribuição do Cd, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “A”	129
Figura 8.4 - Distribuição do Cr, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “A”	129
Figura 8.5 - Distribuição do Cu, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “A”	129
Figura 8.6 - Distribuição do Hg, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “A”	129
Figura 8.7 - Distribuição do Ni, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “A”	129
Figura 8.8 - Distribuição do Pb, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “A”	130
Figura 8.9 - Distribuição do Zn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “A”	130
Figura 8.10 - Distribuição do Fe, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “A”	130
Figura 8.11 - Distribuição do Al, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “A”	130
Figura 8.12 - Distribuição do Sn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “A”	130
Figura 8.13 – Balanço de massa ao ensaio de incineração “B” (massa introduzida através do material do leito (L) e do combustível (Comb.), massa detectada nas escórias (Esc) e nas cinzas volantes (CV) e massa emitida para a atmosfera, em mg e percentagem)	132
Figura 8.14 - Distribuição do As, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”	134
Figura 8.15 - Distribuição do Cd, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”	134
Figura 8.16 - Distribuição do Cr, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”	134
Figura 8.17 - Distribuição do Cu, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”	134
Figura 8.18 - Distribuição do Hg, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”	135
Figura 8.19 - Distribuição do Ni, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”	135
Figura 8.20 - Distribuição do Pb, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”	135
Figura 8.21 - Distribuição do Zn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”	135
Figura 8.22 - Distribuição do Fe, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”	135
Figura 8.23 - Distribuição do Al, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”	135

Figura 8.24 - Distribuição do Sn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”	136
Figura 8.25 – Balanço de massa ao ensaio de incineração “C” (massa introduzida através do material do leito (L) e do combustível (Comb.), massa detectada nas escórias (Esc) e nas cinzas volantes (CV) e massa emitida para a atmosfera, em mg e percentagem)	138
Figura 8.26 - Distribuição do As, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”	140
Figura 8.27 - Distribuição do Cd, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”	140
Figura 8.28 - Distribuição do Cr, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”	140
Figura 8.29 - Distribuição do Cu, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”	140
Figura 8.30 - Distribuição do Hg, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”	140
Figura 8.31 - Distribuição do Ni, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”	140
Figura 8.32 - Distribuição do Pb, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”	141
Figura 8.33 - Distribuição do Zn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”	141
Figura 8.34 - Distribuição do Fe, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”	141
Figura 8.35 - Distribuição do Al, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”	141
Figura 8.36 - Distribuição do Sn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”	141
Figura 8.37 – Balanço de massa ao ensaio de incineração “D” (massa introduzida através do material do leito (L) e do combustível (Comb.), massa detectada nas escórias (Esc) e nas cinzas volantes (CV) e massa emitida para a atmosfera, em mg e percentagem)	143
Figura 8.38 - Distribuição do As, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”	145
Figura 8.39 - Distribuição do Cd, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”	145
Figura 8.40 - Distribuição do Cr, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”	145
Figura 8.41 - Distribuição do Cu, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”	145
Figura 8.42 - Distribuição do Hg, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”	146
Figura 8.43 - Distribuição do Ni, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”	146
Figura 8.44 - Distribuição do Pb, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”	146
Figura 8.45 - Distribuição do Zn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”	146
Figura 8.46 - Distribuição do Fe, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”	146
Figura 8.47 - Distribuição do Al, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”	146
Figura 8.48 - Distribuição do Sn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”	147
Figura 8.49 – IQE, mínimo e máximo, dos lixiviados produzidos pelos materiais analisados	164
Figura 8.50 – IQP, mínimo e máximo, dos materiais analisados	166
Figura 8.51 – Relação entre as UT e os IQE máx	187
Figura 8.52 – Relação entre as UT e a condutividade do lixiviado	188
Figura 8.53– Relação entre as UT e o pH dos lixiviados	189
Figura 8.54 – Solubilidade do As, do Cd, do Cr, do Cu, do Hg, do Ni, do Pb, do Zn, do Fe, do Al e do Sn, em função pH do lixiviado (valores em % de solubilidade)	195

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1.1 – População servida com sistemas de drenagem de águas residuais, volume de águas residuais drenadas e tratadas e volume de águas residuais tratadas, <i>per capita</i> , entre 1999 e 2002, em Portugal	7
Quadro 1.2 – Valores-limite para a concentração de metais pesados na lama, para uso no solo, para as quantidades de MP que podem ser adicionados, anualmente, ao solo, baseado numa média de dez anos e para a concentração de MP no solo, descritos na DC nº. 86/278/CEE	14
Quadro 4.1 – Classificação de uma substância pura, de acordo com a CE ₅₀	39
Quadro 4.2 – Propostas de classificação de resíduos, de acordo com a CE ₅₀ obtida nos lixiviados produzidos a partir desses resíduos.	41
Quadro 4.3 – Metais pesados e alguns efeitos potenciais no Homem, quando se encontram presentes na água destinada ao consumo humano.	47
Quadro 5.1 – Concentração máxima de metais em equilíbrio, com os aniões mais comuns	56
Quadro 6.1 – Valores-limite, dos parâmetros físico-químicos, admissíveis nos lixiviados, definidos no CEMWE e analisados no trabalho experimental	73
Quadro 6.2 – Valores-limite, dos indicadores ecotoxicológicos, admissíveis nos lixiviados, definidos no CEMWE e analisados no trabalho experimental	74
Quadro 6.3 – Condições gerais dos ensaios de incineração e identificação dos resíduos gerados em cada ensaio.....	79
Quadro 6.4 – Parâmetros químicos analisados na fracção líquida dos digeridos e nos lixiviados das amostras, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos	83
Quadro 6.5 – Indicação dos parâmetros físico-químicos analisados nos lixiviados, respectivos métodos e normas e indicação do princípio do método e principal equipamento utilizados.	87
Quadro 6.6 – Indicação dos ensaios ecotoxicológicos e respectiva metodologia de ensaio desenvolvidos no presente trabalho experimental	94
Quadro 7.1 – Composição da lama Biogran [®] , de acordo com os dados fornecidos pela empresa Wessex Water [®]	98
Quadro 7.2 – Composição, em nutrientes e outros parâmetros de interesse agrícola, da lama Biogran [®] , de acordo com os dados fornecidos pela empresa Wessex Water [®]	99
Quadro 7.3 – Resultados obtidos na quantificação da massa total, dos elementos estudados, no material de leito e no combustível (concentrações em mg/kg m.s., salvo indicação em contrário).....	100
Quadro 7.4 – Caracterização físico-química dos lixiviados, produzidos de acordo com a descrição técnica indicada pela norma europeia EN 12457-2, do material de leito e dos combustíveis (dados indicados em mg/L e mg/kg, salvo indicação em contrário).....	103
Quadro 7.5– Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados, produzidos de acordo com a descrição técnica indicada pela norma europeia EN 12457-2, do material de leito e dos combustíveis .	104

Quadro 7.6– Resultados obtidos na quantificação da massa total, nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, produzidos pelo ensaio de incineração “A” (concentrações em mg/kg m.s., salvo indicação em contrário)	106
Quadro 7.7– Resultados obtidos na quantificação da massa total nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, produzidos pelo ensaio de incineração “B” (concentrações em mg/kg m.s.)	107
Quadro 7.8 – Resultados obtidos na quantificação da massa total nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, produzidos pelo ensaio de incineração “C” (concentrações em mg/kg m.s., salvo indicação em contrário)	108
Quadro 7.9– Resultados obtidos na quantificação da massa total nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, produzidos pelo ensaio de incineração “D” (concentrações em mg/kg m.s., salvo indicação em contrário)	109
Quadro 7.10– Resultados da caracterização dos lixiviados produzidos pelas escórias, pelas cinzas do 1º ciclone e pelas cinzas do 2º ciclone produzidas no ensaio de incineração “A” (valores de concentração em mg/L ou mg/kg, salvo indicação em contrário)	112
Quadro 7.11– Resultados da caracterização dos lixiviados produzidos pelas escórias, pelas cinzas do 1º ciclone e pelas cinzas do 2º ciclone produzidas no ensaio de incineração “B” (valores de concentração em mg/L ou mg/kg, salvo indicação em contrário)	114
Quadro 7.12– Resultados da caracterização dos lixiviados produzidos pelas escórias, pelas cinzas do 1º ciclone e pelas cinzas do 2º ciclone provenientes do ensaio de incineração “C” (valores de concentração em mg/L ou mg/kg, salvo indicação em contrário)	116
Quadro 7.13– Resultados da caracterização dos lixiviados produzidos pelas escórias, pelas cinzas do 1º ciclone e pelas cinzas do 2º ciclone provenientes do ensaio de incineração “D” (valores de concentração em mg/L ou mg/kg, salvo indicação em contrário)	118
Quadro 7.14– Resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “A”.....	120
Quadro 7.15– Resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “B”	121
Quadro 7.16– Resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “C”	121
Quadro 7.17– Resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “D”.....	122
Quadro 8.1 – Massa de cada um dos tipos de resíduos produzidos no ensaio “A” e respectiva percentagem	126
Quadro 8.2 – Massa de cada um dos tipos de resíduos produzidos no ensaio “B” e respectiva percentagem	131
Quadro 8.3 – Massa de cada um dos tipos de resíduo produzidos no ensaio “C” e respectiva percentagem	137

Quadro 8.4 – Massa de cada um dos tipos de resíduos produzidos no ensaio “D” e respectiva percentagem	142
Quadro 8.5 – Taxa de emissão, para a atmosfera, dos metais analisados	148
Quadro 8.6 – Factor de enriquecimento (FE) verificado nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes	151
Quadro 8.7 – Média da percentagem de perda para a atmosfera, desvio padrão das percentagens de perda e número de observações consideradas.....	154
Quadro 8.8 – Pontos de fusão e de ebulição de algumas formas dos metais analisados	159
Quadro 8.9 – Equivalentes de Toxicidade dos parâmetros considerados no IQE.....	162
Quadro 8.10 – Valores de IQE, mínimo e máximo de cada um dos lixiviados analisados.....	163
Quadro 8.11 – Valores de IQP, mínimo e máximo de cada um dos lixiviados analisados.....	165
Quadro 8.12 – Verificação do carácter Tóxico da Areia (concentrações em mg/L).....	169
Quadro 8.13 – Verificação do carácter Ecotóxico da Areia (concentrações em % de diluição do lixiviado)	170
Quadro 8.14 – Verificação do carácter Tóxico da lama Biogran® (concentrações em mg/L)	171
Quadro 8.15 – Verificação do carácter Ecotóxico da lama Biogran® (concentrações em % de diluição do lixiviado)	172
Quadro 8.16 – Verificação do carácter Tóxico do carvão Carbocol® (concentrações em mg/L)	173
Quadro 8.17 – Verificação do carácter Ecotóxico do carvão Carbocol® (concentrações em % de diluição do lixiviado)	173
Quadro 8.18 – Verificação do carácter Tóxico dos resíduos produzidos no ensaio “A” (concentrações em mg/L)	175
Quadro 8.19 – Verificação do carácter Ecotóxico dos lixiviados produzidos no ensaio “A” (concentrações em % de diluição).....	176
Quadro 8.20 – Verificação do carácter Tóxico dos resíduos produzidos no ensaio “B” (concentrações em mg/L)	177
Quadro 8.21 – Verificação do carácter Ecotóxico dos lixiviados produzidos no ensaio “B” (concentrações em % de diluição).....	178
Quadro 8.22 – Verificação do carácter Tóxico dos resíduos produzidos no ensaio “C” (concentrações em mg/L)	180
Quadro 8.23 – Verificação do carácter Ecotóxico dos lixiviados produzidos no ensaio “C” (concentrações em % de diluição).....	181
Quadro 8.24 – Verificação do carácter Tóxico dos resíduos produzidos no ensaio “D” (concentrações em mg/L)	182
Quadro 8.25 – Verificação do carácter Ecotóxico dos lixiviados produzidos no ensaio “D” (concentrações em % de diluição).....	183
Quadro 8.26 – Percentagens de solubilização, nos lixiviados dos diferentes materiais envolvidos no trabalho experimental, e respectivos valores de pH	192

RESUMO

Em 1999 a Fundação para a Ciência e a Tecnologia aprovou o financiamento do projecto “Behaviour of Heavy Metals on the Thermal Treatment of Residues” cujo acrónimo era Bimetal. Este projecto, cujos parceiros eram o Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI) e o Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera (GDEH) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, tinha como objectivo a avaliação do comportamento de metais pesados durante a combustão de resíduos.

Neste sentido, a equipa do INETI efectuou quatro ensaios de incineração: dois de mono-combustão de uma lama residual urbana, um de co-combustão de lama residual urbana e carvão e, finalmente, um de mono-combustão de carvão. Cada ensaio de incineração produziu uma cinza de fundo e duas cinzas volantes, provenientes de dois ciclones.

A equipa do GDEH foi responsável pela caracterização físico-química e ecotoxicológica das cinzas provenientes dos ensaios realizados pela equipa do INETI. A avaliação incidiu em dois aspectos: 1) a determinação da composição das cinzas, relativamente a um dado conjunto de parâmetros físico-químicos considerados; e 2) produção de lixiviados a partir do contacto das cinzas com um agente lixiviante. Estes lixiviados foram submetidos à caracterização físico-química, relativamente a um dado conjunto de parâmetros físico-químicos e, ainda, à caracterização ecotoxicológica, recorrendo a dois indicadores biológicos.

A determinação da composição das cinzas permitiu efectuar um balanço de massas dos ensaios de incineração realizados e, com isto, determinar as taxas de emissão, dos parâmetros analisados, para a atmosfera.

Os ensaios de lixiviação permitiram classificar, de acordo com a metodologia de classificação de resíduos a que se recorreu, as doze cinzas produzidas pela equipa do INETI e os materiais que lhes deram origem, a areia do leito, o carvão e a lama residual urbana. De um modo geral, as duas cinzas volantes apresentaram uma concentração superior, dos parâmetros considerados, relativamente à cinza de fundo. Entre as duas cinzas volantes, a cinza do 2º ciclone apresentou um maior teor, relativamente aos parâmetros analisados, do que as cinzas do 1º ciclone.

ABSTRACT

In 1999, the Fundação para a Ciência e a Tecnologia had approved the financial of the project “Behaviour of Heavy Metals on the Thermal Treatment of Residues” with the acronym Bimetal. The main goal of this project, in wich the partners were the Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental of the Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI) and the Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera (GDEH) of the Faculdade de Ciências e Tecnologia of the Universidade Nova de Lisboa, was to study the behaviour of the heavy metals during the thermal treatment of residues.

The INETI team had performed four incineration assays: two assays of mono-combustion of municipal sewage sludge, one assay of co-combustion of coal and municipal sewage sludge and, finally, one assay of mono-combustion of coal. Each assay produced one bottom ash and two fly ashes retained in the two cyclones.

The GDEH team was responsible for the chemical and ecotoxicological characterization of the ashes produced in the combustion assays performed by INETI team. This characterization had fall in two aspects. 1) The determination of the composition of the ashes, to a set of a chemical parameters; and 2) The production of leachates through the contact of the ashes to a leaching agent. These leachates were submitted to a chemical characterization, to a set of parameters and to an ecotoxicological characterization, to two biological indicators.

The determination of the ashes composition allowed performing a mass balance to the incineration assays and to determine the emission rate, of the chemical parameters analyzed, to the atmosphere.

The leaching assays allowed classifying, according with the methodology for waste classification used, the twelve ashes produced by INETI team and the original material that was used in the incineration ashes: the sand used in the reactor bed, the coal and the municipal sewage sludge. It was observed, in a general way, that the fly ashes presented an higher concentration, of the parameters analyzed, than the respective bottom ash.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

AAF – Agência da Água Francesa

ADEME - Agência Francesa de Energia e Ambiente

AFNOR – Association Française de Normalisation

AIE – Agência Internacional da Energia

AIE-B – Organismo para a promoção da bioenergia fundado pela Agência Internacional da Energia

Al – Alumínio

AOX – Compostos orgânicos halogenados

AR – Água residual

As – Arsénio

C. 1º Ciclone – Cinza retida no 1º ciclone

C. 2º Ciclone – Cinza retida no 2º ciclone

C. Fundo – Cinza de fundo ou escória. A cinza retida no leito do reactor.

Cd – Cádmio

CE₅₀ – tradução para português da sigla “EC₅₀”.

CEE – Comunidade Económica Europeia

CEMWE - Criterion and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity (Metodologia para a avaliação da ecotoxicidade de resíduos)

CER – Catálogo Europeu de Resíduos

CLF – Combustão em leito fluidizado

CN – Controlo negativo

CNA – Capacidade de neutralização Ácida

Comb. – Combustível

COT – Carbono orgânico total

CQO – Carência Química de Oxigénio

Cr – Crómio

Cr (VI) – Crómio hexavalente

Cu – Cobre

CV – Cinza volante

D.P. – Desvio-padrão

DEECA - Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental

DEHP – Di(2-etilhexil) ftalato

EC₅₀ – do inglês “Effective concentration”, concentração efectiva de uma dada substância, que provoca um dado efeito, em cinquenta por cento da população exposta

Esc. – Escórias

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais urbanas

FCT - Faculdade de Ciências e Tecnologia

FCT/MCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, do antigo Ministério da Ciência e Tecnologia

FE – Factor de enriquecimento

Fe – Ferro

FEME – Factor de enriquecimento médio do elemento químico

FEMER – Factor de enriquecimento médio do elemento por tipologia de resíduo

FEMR – Factor de enriquecimento médio do resíduo

GDEH – Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera

Hg – Mercúrio

INE – Instituto Nacional de Estatística

INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação

IQE – Índice químico efectivo

IQP - Índice químico potencial

LAI – Laboratório de Análises Inorgânicas

LAS – Sulfonatos alquilbenzénicos de cadeia linear

LER - Lista Europeia de Resíduos

LRU – Lama residual urbana

m.s. – Matéria seca

ML – Material do leito

MP – Metais pesados

N.M. – Não mensurável

Nd – Não disponível

Ni – Níquel

NOEC – do inglês “No Observed Effect Concentration”

NPE – Nonilfenol e nonilfenoletoxilato

NUT – Nomenclatura das Unidades Territoriais

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico

PAH – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

Pb – Chumbo

PCB – Bifenilos policlorados

PDR – Plano de Desenvolvimento Regional

PE – Ponto de ebulição

PF – Ponto de fusão

PIC's – Produtos da combustão incompleta

QCA III – Terceiro Quadro Comunitário de Apoio

S.V. – Sólidos voláteis

SDT – Sólidos dissolvidos totais

Sn- Estanho

TCLP – Toxicity Characteristic Leaching Procedure

UBiA – Unidade de Biotecnologia Ambiental

UE – União Europeia

UN-ECE - United Nations Economic Commission for Europe

UNL - Universidade Nova de Lisboa

USEPA – Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos da América

UT – Unidades de toxicidade

VT – Vaso de transição

Zn – Zinco

INTRODUÇÃO

As reservas energéticas são, desde sempre e por questões óbvias, uma preocupação dos países. Na década de setenta verificou-se uma apreensão ainda maior nesta questão. E porquê? Porque nessa altura registou-se uma tendência de aumento do consumo energético e observou-se a nível mundial o, então denominado, choque petrolífero. Esta crise conduziu à subida dos preços do petróleo para valores que arriscavam tornar insustentável o equilíbrio das economias mundiais.

Para responder à crise tornou-se necessário procurar substitutos do petróleo. Nesse sentido a Agência Internacional da Energia (AIE) - entidade autónoma, mas criada no seio da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) - criou, em 1978, um organismo, a AIE Bioenergia (AIE-B), que tinha como função primordial, responder à escassez de recursos energéticos, através do desenvolvimento de novas fontes de energia.

De entre os trabalhos de investigação promovidos, encontrava-se um dos resíduos com potencial energético e produzido diariamente por todos nós: as lamas obtidas a partir do tratamento das águas residuais urbanas. Actualmente, as lamas residuais urbanas (LRU) provenientes das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) são consideradas, de um modo (quase) unânime, um tipo de resíduo que pode ser incluído na lista dos resíduos na área da bioenergia ou biomassa.

No sentido de desenvolver novas áreas de investigação neste campo, a Fundação para a Ciência e Tecnologia, do então Ministério da Ciência e Tecnologia (FCT/MCT), aprovou, em 1999, o projecto intitulado “Estudo do comportamento de metais pesados durante o tratamento térmico de resíduos”, cujo acrónimo era Bimetal.

Este projecto, desenvolvido pelo Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (DEECA), do então Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI), actual Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, e o Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera (GDEH) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL), tinha como objectivo geral a investigação da eficiência da co-combustão de lamas residuais urbanas e carvão, na geração de calor e energia e, subsequentemente, analisar as cinzas geradas, de modo a determinar o seu, eventual, impacte ambiental.

Neste projecto o INETI tinha como atribuições proceder à incineração de LRU estabilizadas e carvão. A LRU estabilizada, cujo nome comercial é Biogran[®], foi produzida pela empresa Wessex Water[®]. O carvão Carbocol[®] foi cedido pela empresa *Carbocol - Carbones de Colômbia, S.A.*.

A equipa do GDEH foi responsável pela caracterização dos resíduos produzidos nos ensaios de incineração realizados pela equipa do INETI. Este trabalho incluiu as caracterizações físico-químicas das cinzas e as caracterizações físico-químicas e ecotoxicológicas dos lixiviados produzidos por elas. Incluiu, ainda, um balanço de massa ao sistema de incineração em cada um dos ensaios de combustão realizados pela equipa do INETI.

A presente dissertação foi dividida em três fases distintas. Na primeira fase foram abordados os seguintes assuntos: 1) a problemática da produção de águas residuais e de lamas resultantes do seu tratamento; 2) algumas tecnologias de combustão disponíveis para a incineração destas lamas; 3) alguns aspectos legais relacionados com a gestão de resíduos; 4) alguns aspectos relacionados com o ambiente; e 5) alguns aspectos relacionados com a lixiviação de resíduos. A segunda fase foi composta por três temas relativos ao trabalho experimental desenvolvido: 1) a metodologia desenvolvida no trabalho experimental; 2) os resultados obtidos; e 3) a discussão dos resultados desenvolvidos. Por último, a terceira fase, que foi composta pelas conclusões e as limitações do trabalho experimental desenvolvido.

1 PRODUÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS URBANAS

De acordo com a definição constante na Directiva do Conselho nº. 91/271/CEE, de 21 de Maio de 1991, as águas residuais urbanas são efluentes líquidos compostos por águas residuais domésticas ou por mistura de águas residuais domésticas com águas residuais industriais e/ou águas de escoamento pluvial. Segundo este documento legal, as águas residuais domésticas são águas residuais de serviços de e instalações residenciais e essencialmente provenientes do metabolismo humano e de actividades domésticas. As águas residuais industriais englobam todas as águas residuais provenientes de instalações utilizadas para todo o tipo de comércio ou indústria que não sejam de origem doméstica ou de escoamento pluvial.

As águas residuais urbanas são encaminhadas para as estações de tratamento de águas residuais, nas quais são sujeitas a um tratamento específico, de um modo mais ou menos eficiente. Destas unidades de tratamento resultam águas residuais tratadas e lamas. As águas residuais tratadas são conduzidas para uma massa de água. As lamas são consideradas um resíduo, tendo as estações de tratamento a necessidade de as gerir de modo a conferir-lhes o destino mais adequado.

Actualmente, as lamas provenientes de sistemas de tratamento de águas residuais representam um problema que é necessário considerar e resolver adequadamente. Em primeiro lugar, devido aos quantitativos já produzidos. Em segundo lugar pelo aumento previsível dos seus quantitativos nos próximos anos. Por último, e como consequência destes dois factores, a necessidade de adopção de uma estratégia que permita a valorização adequada destes resíduos. Esta estratégia terá que ser baseada e consubstanciada em estudos científicos que permitam caracterizar e avaliar os potenciais impactes de cada uma das fileiras possíveis de valorização das lamas.

1.1 EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS URBANAS

A questão da crescente produção de resíduos tem vindo, desde a década de 1970, a preocupar a comunidade científica. O aumento da quantidade dos resíduos produzidos reflecte, por um

lado, o aumento do consumo de bens e serviços, mas implica, igualmente, um outro problema: *qual o destino a dar aos resíduos produzidos?*

Neste conjunto de resíduos incluem-se os resíduos provenientes das estações de tratamento de águas residuais urbanas. Pretende-se, em seguida, apresentar o panorama europeu e nacional relativo à produção de resíduos provenientes das estações de tratamento de águas residuais urbanas (ETAR's).

A percentagem de população servida por ETAR's, varia consideravelmente na União Europeia (UE). Apresenta-se, na Figura 1.1, a percentagem de população servida por estações de tratamento de águas residuais, em 1990 e 2000 (Bresters *et al.*, 1997 e Eurostat).

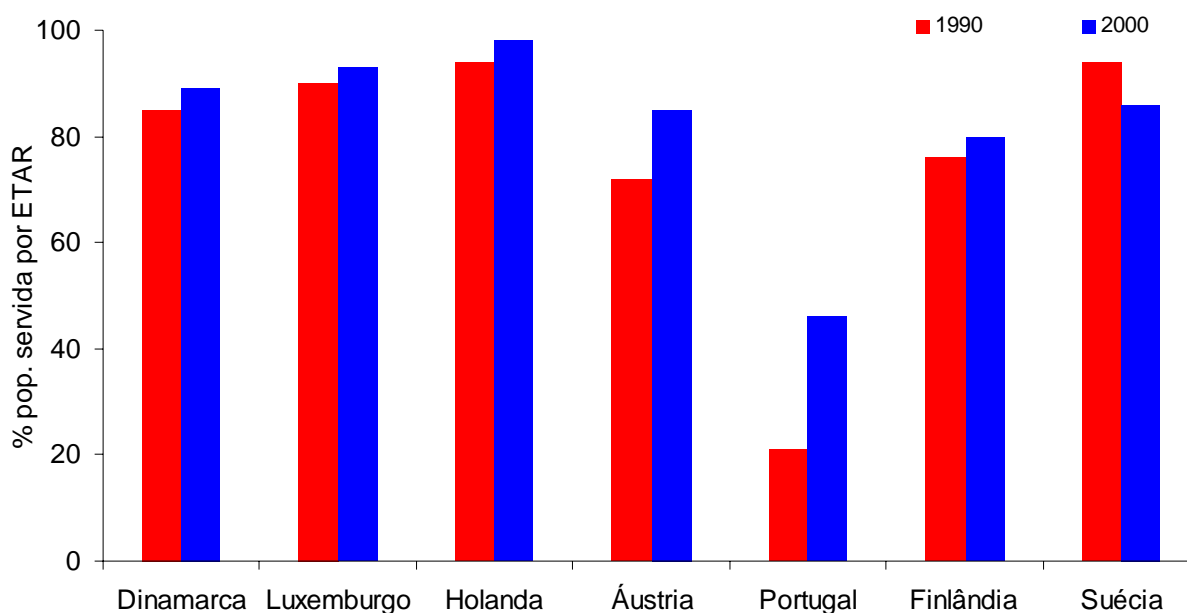


Figura 1.1- Percentagem de população, de alguns países europeus, servida por ETAR's, em 1990 e em 2000

(Os dados, de 2000, do Luxemburgo referem-se ao ano de 1999. Os dados, de 2000, da Dinamarca e de Portugal referem-se ao ano de 1998. Fonte: Eurostat)

Tal como é possível observar pela Figura, existem discrepâncias, entre os diversos países da União Europeia, no que diz respeito ao indicador percentagem de população servida por ETAR. Portugal, em particular, apresentava, em 1990, como é possível verificar, a menor taxa de população servida por um sistema de tratamento de águas residuais.

No entanto, estas diferenças terão que ser reduzidas devido às indicações e exigências da EU. De acordo com o Plano de Desenvolvimento Regional (PDR) 2000-2006, desenvolvido com o apoio do III Quadro Comunitário de Apoio (QCA III), Portugal deverá apresentar, até 2006, uma taxa de população servida com drenagem e tratamento de águas residuais urbanas de 90%.

Apesar do esforço, em 2000, uma parte significativa do país não conseguia, ainda, cumprir os limites de 90% relativos à percentagem de população servida com sistemas de drenagem de águas residuais e por ETAR's, tal como se pode observar na Figura 1.2 e na Figura 1.3, respectivamente.

Na Figura 1.2 encontra-se a evolução, entre 1984 e 2000, da percentagem de população servida com drenagem de águas residuais urbanas e o objectivo para 2006, para este indicador, definido no Plano de Desenvolvimento Regional (PDR).

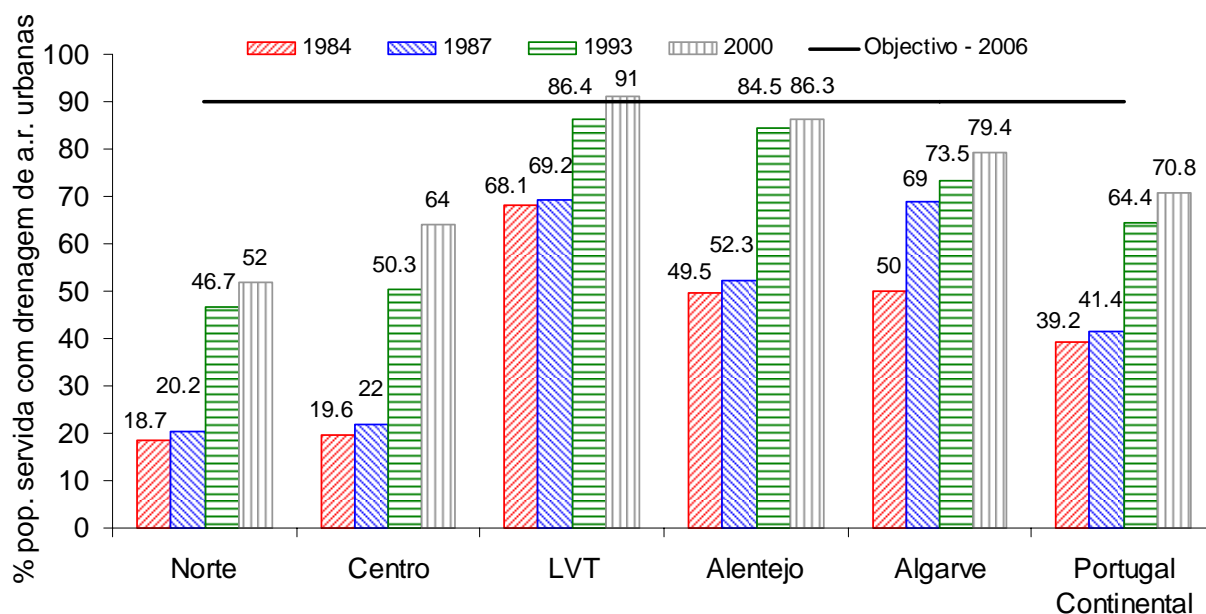


Figura 1.2 - Percentagem de população servida com drenagem de águas residuais urbanas e objectivo definido no PDR para 2006

Na Figura 1.3 encontra-se a evolução, entre 1984 e 2000, da percentagem de população servida por ETAR e o objectivo para 2006, para este indicador, definido no Plano de Desenvolvimento Regional (PDR).

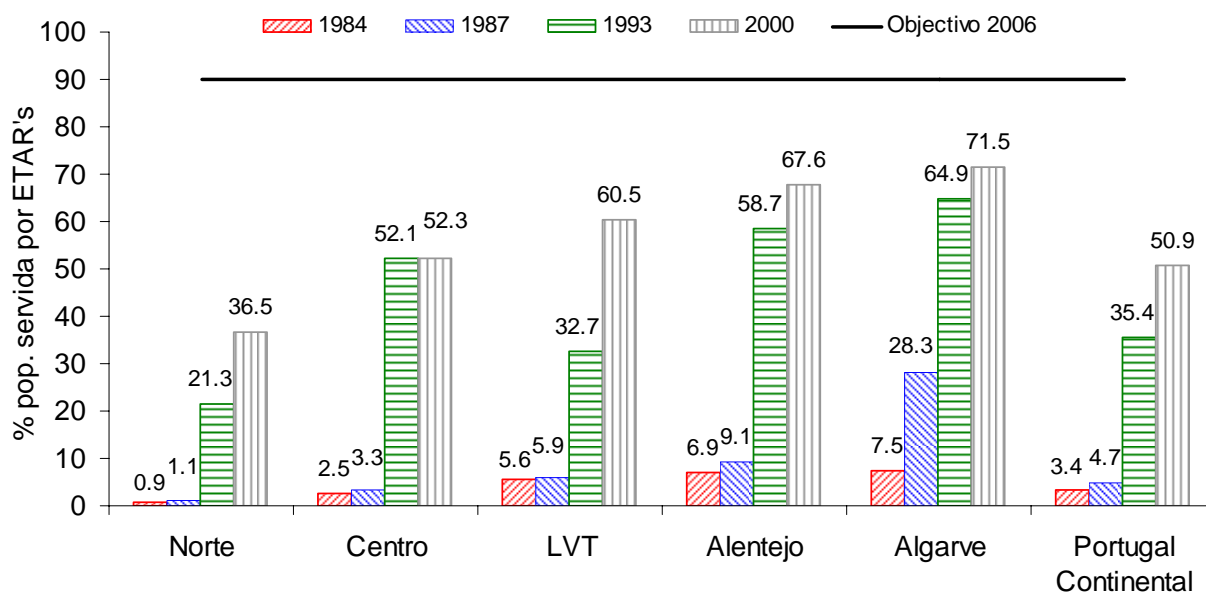


Figura 1.3 - Percentagem de população servida por ETAR, em 1984, 1987, 1993 e 2000, por NUTS3 e em Portugal Continental, e objectivo definido no PDR, para 2006

Desde o ano de 1984 até ao ano 2000, a percentagem da população, de Portugal Continental, servida com sistemas de drenagem de águas residuais aumentou de cerca de 39,2% para cerca de 70,8%. Paralelamente à evolução deste indicador, registou-se um crescimento da população servida com ETAR. Este indicador registou, neste período, um aumento de cerca de 3,4% para cerca de 50,9%.

Mas no que é que se traduz a tendência de aumento de cada um destes indicadores?

No Quadro 1.1 encontram-se os dados referentes à população servida com sistemas de drenagem de águas residuais, aos volumes de águas residuais drenadas e tratadas e ao volume de águas residuais tratadas *per capita*, entre 1999 e 2002, em Portugal.

Quadro 1.1 – População servida com sistemas de drenagem de águas residuais, volume de águas residuais drenadas e tratadas e volume de águas residuais tratadas, *per capita*, entre 1999 e 2002, em Portugal

Indicador	Ano			
	1999	2000	2001	2002
População servida com sistemas de drenagem de águas residuais (hab.)	4.613.224	7.142.580	7.322.870	7.543.635
Volume de águas residuais drenadas (1000 m ³)	467.809	472.087	511.199	526.576
Volume de águas residuais tratadas (1000 m ³)	281.364	305.278	386.875	385.222
Volume de águas residuais tratadas <i>per capita</i> (m ³ /hab.) *	61	43	53	51

* Foi considerado como universo o indicador “População servida com sistemas de drenagem de águas residuais”;
(Fonte: INE)

Para uma melhor percepção da evolução de cada um dos três indicadores, representa-se, nas Figura 1.4 e Figura 1.5, os dados indicados no Quadro 1.1.

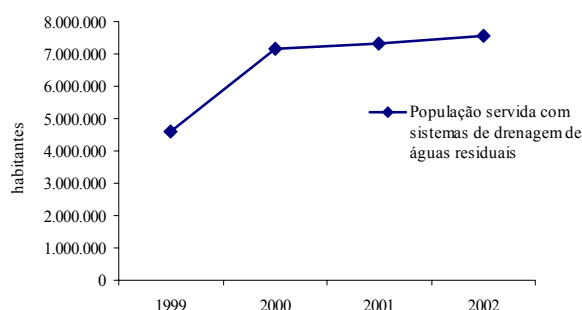


Figura 1.4 - Evolução da população servida com sistema de drenagem de águas residuais, entre 1999 e 2002, em Portugal

(Fonte: INE)

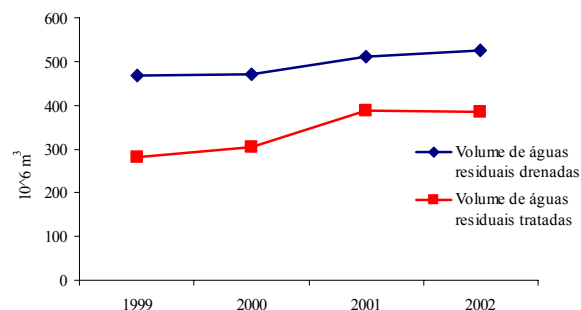


Figura 1.5 - Evolução da água residual drenada e da água residual tratada, entre 1999 e 2002, em Portugal

(Fonte: INE)

Face aos aumentos relativos à percentagem de população servida com sistemas de drenagem de águas residuais e por ETAR e devido ao aumento da população nacional, Portugal tem registado, como seria de esperar, um aumento da produção de águas residuais.

A análise da Figura 1.4 e do Quadro 1.1 permite verificar que, entre 1999 e 2002, a população servida com sistemas de drenagem de águas residuais aumentou de 4.613.224 para 7.543.635, o que corresponde a um aumento de cerca de 64%. Em 2002, a percentagem da população servida com sistemas de drenagem de águas residuais era de cerca de 72%.

De acordo com os dados indicados no Quadro 1.1, entre 1999 e 2002, o volume de águas residuais drenadas aumentou cerca de 13%, tendo o volume de águas residuais tratadas registado um aumento de cerca de 37%.

Mas qual é a situação, a nível da NUTS3, da relação entre as águas residuais tratadas e não tratadas? Segundo as estatísticas do ambiente (INE), Portugal, nas suas regiões, apresenta evoluções distintas na relação entre as águas residuais tratadas e não tratadas. Na Figura 1.6 indica-se a situação, no ano 2000, dos quantitativos produzidos em termos de águas residuais tratadas e não tratadas.

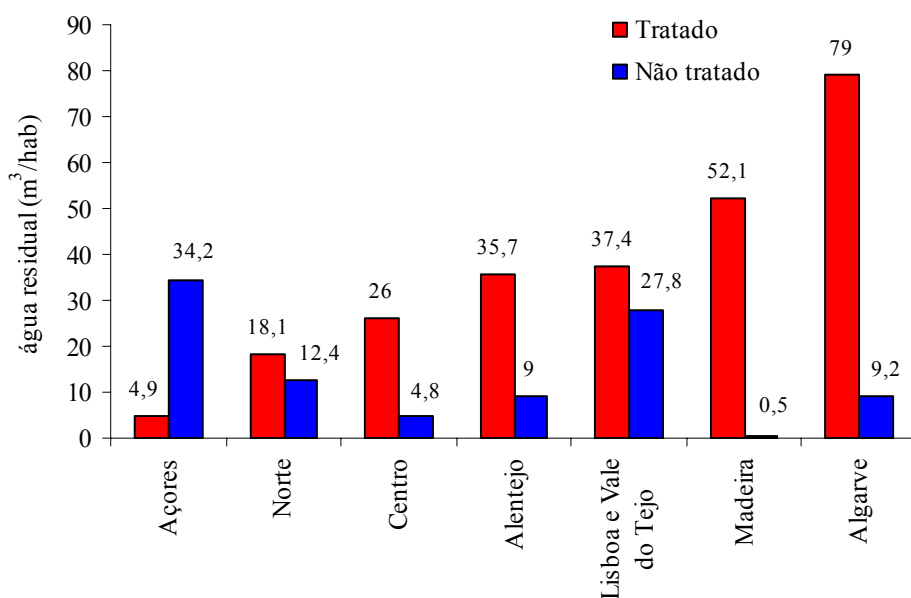


Figura 1.6 – Águas residuais tratadas e não tratadas, por região, em 2000

(Fonte: INE)

Em termos regionais, existem disparidades acentuadas relativamente à percentagem de águas residuais tratadas e não tratadas. A análise dos dados constantes na Figura 1.6 permite concluir que Portugal apresenta, ainda, algumas carências a nível das infra-estruturas de tratamento de águas residuais. A região que apresenta maiores problemas é a Região Autónoma dos Açores. Lisboa e Vale do Tejo e o Norte apresentam um comportamento

semelhante, seguido do Alentejo, Centro e Algarve. A Região Autónoma da Madeira é a que apresenta o rácio tratado/não tratado mais elevado.

Os dados apresentados permitem concluir, portanto, que a tendência nacional se encontra dirigida no sentido do aumento da população servida com sistemas de drenagem, o que conduzirá a um aumento do volume de águas residuais drenadas. Este factor, em conjunto com o aumento da capacidade de tratamento de águas residuais, devido à ampliação do número, da capacidade e da eficiência das infra-estruturas de tratamento de águas residuais, implicará, naturalmente, o aumento do volume de águas residuais tratadas e, deste modo de lamas residuais urbanas produzidas.

1.2 EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE LAMAS RESIDUAIS URBANAS

Prevê-se, tal como foi indicado, uma contínua tendência de aumento dos indicadores de população servida com sistemas de drenagem de águas residuais e de população servida com ETAR. Que consequências terão estes aumentos, ao nível da produção de resíduos das ETAR, em particular de lamas?

A Directiva do Conselho n.º 91/271/CEE, alterada, no anexo I, pela Directiva da Comissão n.º 98/15/CE, aponta um conjunto de exigências, a cada um dos Estados-Membro, ao nível do tratamento de águas residuais urbanas. Este documento indica, para além da percentagem mínima de população servida por ETAR's no final de 2005, as eficiências de tratamento destas unidades.

Estas exigências implicarão um aumento previsível de lamas em cerca de 38%. Passar-se-á de cerca de 7,7 milhões de toneladas, em 1997, para cerca de 10,7 milhões de toneladas, no ano limite para a implementação das exigências impostas pelo documento europeu (Bresters *et al.*, 1997), admitindo que a produção de lamas, em ETAR's que funcionam com os sistemas de tratamento físico e biológico, é de cerca de noventa gramas (expresso em massa seca, ms), por pessoa e por dia (Bresters *et al.*, 1997).

Na Figura 1.7 é indicada a produção de lamas, na UE, em 1997 e a previsão de produção de lamas no final de 2005.

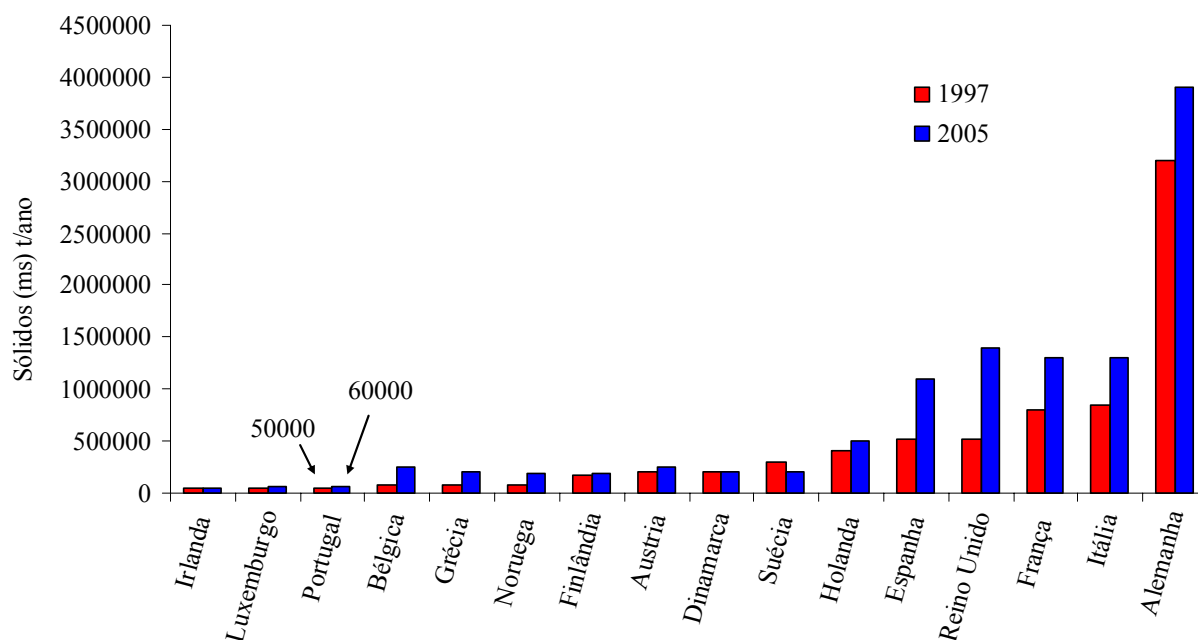


Figura 1.7 – Variação da produção de lamas, na UE, entre 1997 e final de 2005 (previsão)

(Bresters *et al.*, 1997)

A tendência no espaço europeu é o de aumento da produção de lamas. Em Portugal, entre 1997 e 2005, prevê-se o aumento da produção de lamas em 10000 t/ano, passando-se de 50000 para 60000 t/ano.

1.3 GESTÃO E POSSÍVEIS DESTINOS DAS LAMAS RESIDUAIS URBANAS

Nos países da UE, e na década de 1990, a prática comum relativamente ao destino das lamas, era a deposição em aterro (50 a 75% da massa total de lamas produzidas). 25 a 35% das lamas produzidas eram utilizadas na agricultura, porque, de um modo geral, as autoridades nacionais de cada país, no espaço da UE, defendiam a aplicação das lamas na agricultura, como condicionador dos solos, desencorajando a incineração como método de redução do volume de resíduo (Bresters *et al.*, 1997).

Com a entrada em vigor de legislação sobre aterros (Decreto-Lei n.º 152/2002), a deposição dos resíduos neste local encontra-se, igualmente, condicionada a certas premissas. Aponta-se, em seguida, um desses pontos, considerado relevante para o âmbito deste trabalho.

Segundo o Artigo 7.º, do Decreto-Lei n.º 152/2002, a estratégia de redução dos resíduos urbanos biodegradáveis, implica o cumprimento dos seguintes prazos e limites mássicos:

- 1) Até Janeiro de 2006, os resíduos urbanos biodegradáveis destinados a aterros devem ser reduzidos para 75% da quantidade total, em peso, dos resíduos urbanos biodegradáveis produzidos em 1995;
- 2) Até Janeiro de 2009, os resíduos urbanos biodegradáveis destinados a aterros devem ser reduzidos para 50% da quantidade total, em peso, dos resíduos urbanos biodegradáveis produzidos em 1995;
- 3) Até Janeiro de 2016, os resíduos urbanos biodegradáveis destinados a aterros devem ser reduzidos para 35% da quantidade total, em peso, dos resíduos urbanos biodegradáveis produzidos em 1995.

Considerando que as lamas de ETAR são um tipo de resíduo com uma fracção biodegradável muito elevada; que a deposição directa de lamas em aterro reduz o tempo de vida útil destas unidades; que o encerramento prematuro de um aterro conduz ao acréscimo dos custos económicos e, finalmente; que a deposição directa das lamas em aterro implica a não valorização do seu potencial energético, a gestão deste tipo de resíduo terá que ser dirigida noutro sentido que não o da deposição directa em aterro.

Qual a resposta, então, que o país deve dar para atender ao aumento da produção de lamas nas ETAR? Apresenta-se, na Figura 1.8, um esquema possível de gestão das lamas produzidas em ETAR.

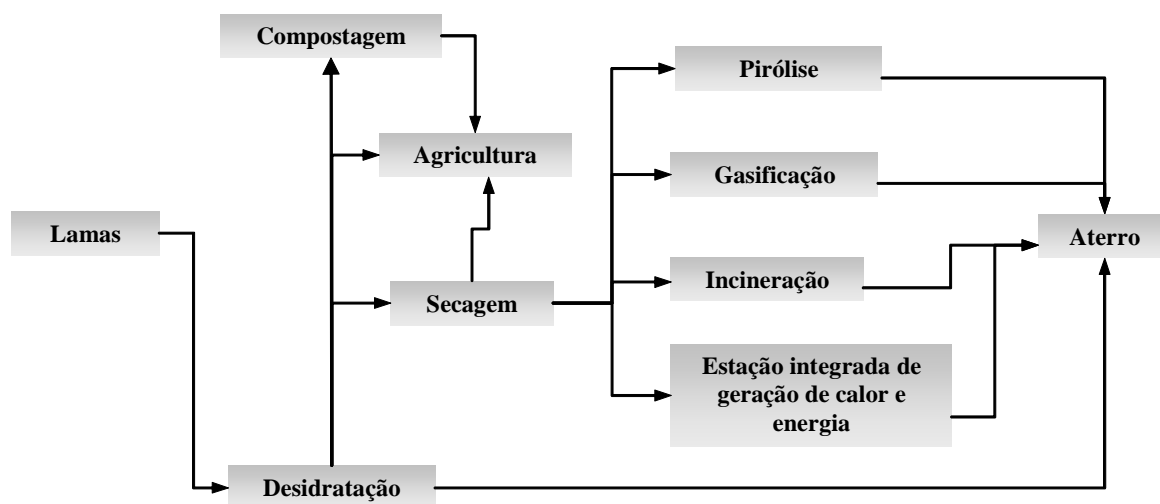


Figura 1.8 – Vias para o tratamento e deposição de lamas

(adaptado de Bresters *et al.*, 1997)

Através da análise da Figura 1.8 observa-se que existem duas vias de tratamento que incluem a valorização deste resíduo: 1) a valorização térmica, que inclui a pirólise, a gasificação e a incineração; e 2) a valorização através da utilização agrícola. Neste último caso pode-se recorrer à compostagem das lamas antes da utilização na agricultura, como condicionador de solos.

Existe uma terceira via que não compreende a sua valorização: a deposição directa das lamas em aterro. Este procedimento é considerado, tal como se referiu, uma opção inadequada na gestão deste tipo de resíduos.

1.3.1 UTILIZAÇÃO DE LAMAS NA AGRICULTURA

As lamas provenientes dos sistemas de tratamento de águas residuais podem ser utilizadas para fins agrícolas, desde que a adição no solo cumpra as condições legais indicadas a seguir, relativas à adição de metais pesados ao solo.

A utilização de LRU para estes fins terá que ter em atenção uma questão de ordem prática, para além destas limitações impostas por via legal: o local de deposição das lamas antes da aplicação no solo. As lamas terão que ser mantidas na ETAR ou terão que ser armazenadas pelo agricultor.

Estas duas possibilidades de armazenamento temporário poderão ser insuficientes dadas a capacidade limitada das ETAR e dos terrenos agrícolas. Este último factor encontra-se relacionado com a capacidade de escoamento limitada, das LRU, por parte dos agricultores, devido à sazonalidade das culturas.

Na impossibilidade da concretização destas hipóteses, e em caso de escoamento insuficiente, poderá ser necessária a construção de uma estação de transferência de resíduos.

O uso de LRU na agricultura tem vindo a evoluir desde o início da sua aplicação. Nos primórdios a aplicação era desregulada, sem qualquer critério de aplicação. Ao longo do tempo foram tomados em atenção alguns aspectos relativos à composição da LRU, nomeadamente o teor em azoto e fósforo. Mais tarde surgiram as preocupações com o teor em metais pesados.

Neste sentido, na sequência da regulamentação da aplicação de LRU para fins agrícolas, a Comissão Europeia, através do Conselho das Comunidades Europeias, aprovou, em 1986, a Directiva do Conselho n.º 86/278/CEE. Neste documento, relativo “à protecção do ambiente, e em especial, dos solos, na utilização, agrícola de lamas de depuração”, foram regulamentados, entre outros, os seguintes aspectos:

- Os valores-limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas a estrumação na agricultura;
- Os valores-limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidos nos solos cultivados com base numa média de dez anos;
- Os valores-limite de concentração de metais pesados nos solos.

Estes valores-limite são apresentados no Quadro 1.2.

Quadro 1.2 – Valores-limite para a concentração de metais pesados na lama, para uso no solo, para as quantidades de MP que podem ser adicionados, anualmente, ao solo, baseado numa média de dez anos e para a concentração de MP no solo, descritos na DC n.º 86/278/CEE

Elemento	Concentração de M.P. na lama, para uso no solo (mg/kg m.s.)	Quantidades de M.P. que podem ser adicionados anualmente ao solo, baseado numa média de dez anos (g/ha/ano)	Concentração de M.P. no solo (mg/kg m.s.)
Cd	20 – 40	150	1 - 3
Cr	-	-	-
Cu	1.000 – 1.750	12.000	50 – 140
Hg	16 – 25	100	1 – 1,5
Ni	300 – 400	3.000	30 – 75
Pb	750 – 1.200	15.000	50 – 300
Zn	2500 - 4000	30.000	150 - 300

m.s.: matéria seca; M.P.: metais pesados

Esta Decisão representou o primeiro passo na gestão de lamas, regulamentando a adição de LRU através dos três indicadores acima indicados: 1) a concentração máxima de metais pesados no solo; 2) a concentração máxima de metais pesados nas lamas; e 3) a quantidade máxima, anual, de metais pesados nos solos cultivados, com base numa média de dez anos.

Nos últimos anos, através da apresentação da terceira versão do Documento de Trabalho sobre Lamas (União Europeia, 2000), procurou-se contribuir para a ampliação do âmbito de acção da Directiva do Conselho n.º 86/278/CEE. Este documento propôs a avaliação de poluentes orgânicos e microbiológicos nas LRU destinadas à aplicação nos solos agrícolas. Estes parâmetros são os seguintes:

1. Compostos orgânicos: Compostos orgânicos halogenados (AOX), Sulfonatos alquilbenzénicos de cadeia linear (LAS), Di(2-etilhexil) ftalato (DEHP), nonilfenol e nonilfenoletoxilatos com 1 ou 2 grupos etoxi (NPE), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), bifenilos policlorados (PCB);
2. Dioxinas e furanos;
3. Microbiologia: *Salmonella spp*, *Salmonella Seftenberg* W775, *Escherichia coli*

Estes parâmetros são, de acordo com a equipa técnica que elaborou ou contribuiu para a elaboração do Documento de Trabalho sobre Lamas, fundamentais, dada a sua presença neste tipo de resíduo.

Justifica-se a inclusão destes parâmetros num documento legal. A presença destes parâmetros físico-químicos poderá contribuir, através da assimilação pelas espécies vegetais, para a sua assimilação, por via directa ou via cadeia alimentar, pelo Homem.

Os parâmetros microbiológicos revestem-se de especial atenção por dois motivos: por um lado, a saúde do operador/agricultor devido a más práticas de segurança no trabalho; por outro lado, a saúde do consumidor que adquiriu produtos alimentares, que se consomem crus, e que foram expostos ao contacto directo com as LRU.

A aplicação das lamas, na agricultura, deve ser rigorosa. Neste sentido há que ter em conta duas questões: 1) a composição das lamas. Este factor depende da sua origem, isto é, das características da ETAR e, portanto, da região onde foram produzidas; e 2) a taxa da aplicação das lamas. Esta condição depende da composição das lamas e das características do solo onde irão ser aplicadas.

No entanto a aplicação regulada de LRU nos solos poderão contribuir para a melhoria das condições do solo e das culturas. Os dados obtidos por Lapa *et al.* (sem data) e por Domingues (1999), demonstraram que a aplicação de lamas de ETAR's em solos agrícolas com baixa fertilidade, pode representar uma forma eficaz de:

- a) Efectuar a reciclagem dos nutrientes nelas presentes;
- b) Constituir uma alternativa económica para a melhoria da produtividade dos solos, devido ao aumento dos teores em matéria orgânica, azoto e fósforo assimiláveis, daí resultantes; e
- c) Fornecer micronutrientes fundamentais às culturas.

1.3.2 UTILIZAÇÃO EM SISTEMAS DE INCINERAÇÃO

A incineração pode-se definir como um processo de combustão, na qual ocorre a oxidação química em condições estequiométricas ou de excesso de ar, altas temperaturas. Os subprodutos deste processo são, essencialmente, compostos azotados (óxidos de azoto), dióxido de carbono, dióxido de enxofre, ácido clorídrico e vapor de água, compostos estes libertados nas emissões gasosas. São ainda produzidas cinzas nos diversos órgãos da unidade. (Tchobanoglous *et al.*, 1993)

Existe ainda, associados a este processo térmico, a libertação de material particulado. As partículas são formadas durante a combustão, mediante diversos processos, tais como a combustão incompleta do combustível e o arrastamento de material não combustível. As partículas são constituídas, entre outros elementos, por metais pesados. Estes constituintes indesejáveis podem, ainda, ser emitidos na forma gasosa. (Tchobanoglous *et al.*, 1993 e Lopes, 2002)

As dioxinas e os furanos são outros compostos, que são problemáticos, em processos térmicos desta natureza. Devido à sua elevada toxicidade, o sistema de controlo da estação de tratamento térmico de resíduos, deverá assegurar o cumprimento dos requisitos técnicos exigidos e mais adiante descritos. (Tchobanoglous *et al.*, 1993)

No final da década passada, a incineração era o último método considerado para o tratamento de resíduos de lamas, quer isoladamente, quer em combinação com outros resíduos. O tratamento, recorrendo à incineração, representava quinze por cento do total dos destinos atribuídos às lamas. Apesar de não ser o método de tratamento de lamas mais aplicado, devido à cada vez maior exigência na aplicação de lamas na agricultura e ao nível da deposição em aterro, a incineração deste tipo de resíduos poderá aumentar.

A incineração apresenta, no entanto, um outro tipo de exigências, nomeadamente, os critérios de combustão (focados mais adiante), o tratamento dos gases, o tratamento das cinzas volantes e das cinzas de fundo (escórias).

Segundo Bresters *et al.* (1997), pode-se proceder à incineração de lamas em diversos sistemas de incineração. As incineradoras dedicadas, as incineradoras para resíduos sólidos urbanos e

os fornos de cimenteiras são os sistemas considerados tecnicamente aptos para este tipo de valorização.

Indicam-se, nas figuras, seguintes dois dos tipos de câmaras de combustão existentes. A apresentação deste tipo de estruturas não pretende, contudo, ser (e não é) exhaustiva. Deste modo, apresenta-se uma câmara de combustão com injeção de resíduos ao nível da grelha (Figura 1.9) e uma câmara de combustão com injeção de resíduos a um nível superior ao da grelha (Figura 1.10).

Nas câmaras de combustão, do tipo da que está representada na Figura 1.9, os resíduos são injectados ao nível da parte superior da grelha. É fornecido ar, por injeção na zona da grelha, para auxiliar o processo de combustão. Os gases são transportados através do sistema e as cinzas de fundo recolhidas no final da grelha.

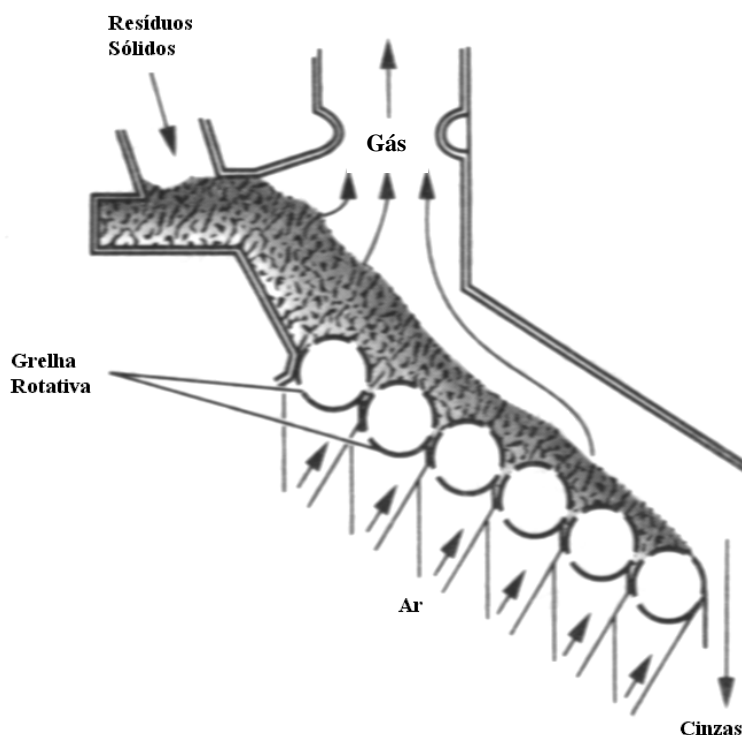


Figura 1.9 – Câmara de combustão com injeção de resíduos ao nível da grelha “sistema mass-fired”

(Fonte: Tchobanoglous *et al.*, 1993)

Como foi referido, no tipo de sistemas indicado na Figura 1.9, o resíduo é injectado e o processo de queima é desenvolvido acima da grelha rotativa, na qual é introduzido ar de modo

a promover uma adequada combustão, através da presença de níveis de oxigénio apropriados. As cinzas de fundo depositam-se, por acção da gravidade, abaixo das grelhas rotativas. As cinzas volantes poderão ser retidas em pontos distintos do sistema de acordo com o controlo de gases existente na unidade de incineração.

Nas câmaras de combustão do tipo da que está representada na Figura 1.10, a injeção dos resíduos e do ar ocorrem a um nível consideravelmente superior ao da passadeira que sustenta os resíduos na fase da combustão.

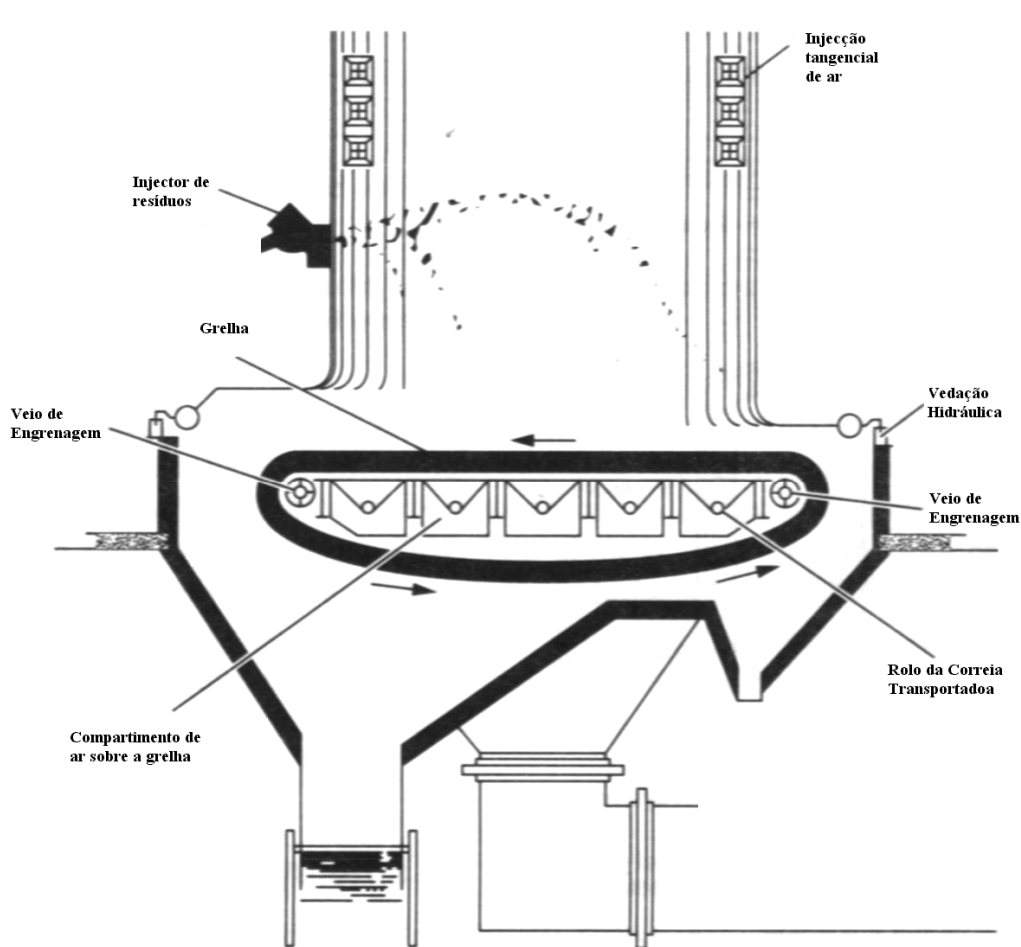


Figura 1.10 – Câmara de combustão com injeção de resíduos a um nível superior

(Fonte: Tchobanoglous *et al.*, 1993)

Estes modelos de câmaras de combustão, são uma parte dos tipos de modelos existentes, mas demonstram, de um modo simples, a forma como se processa a combustão de resíduos, em geral e em particular de lamas.

A incineração de qualquer resíduo, tal como sucede noutras formas de valorização, deverá ser regulada de modo a minimizar eventuais impactes negativos no Homem ou no ambiente.

Deste modo, a Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho n.º 2000/76/CE define as condições de funcionamento de uma unidade de incineração. Esta regulamentação, relativamente extensa, incide, de um modo resumido, nos seguintes aspectos:

1. A exploração das instalações de incineração deverá processar-se de modo a se atingir um nível de incineração que permita que o teor de carbono orgânico total (COT), das escórias e cinzas depositadas seja inferior a três por cento, ou alternativamente que a sua perda por combustão seja inferior a cinco por cento do peso do material, em seco.

As instalações de incineração deverão ser concebidas, equipadas, construídas e exploradas de modo a permitir que, após a última injeção de ar de combustão, os gases resultantes do processo atinjam, de forma controlada e homogénea, uma temperatura de 850 °C, medida próximo da parede interior, ou noutro ponto representativo da câmara de combustão, durante dois segundos mesmo nas condições menos favoráveis. No caso da incineração de resíduos perigosos com um teor superior a um por cento de substâncias orgânicas halogenadas, expresso em cloro, a temperatura deverá atingir 1100 °C durante, pelo menos, dois segundos.

Cada um dos complexos da instalação de incineração deverá ser equipado com pelo menos um queimador auxiliar. Este queimador deverá ser activado automaticamente sempre que a temperatura dos gases de combustão, após a última injeção de ar de combustão, desça para valores inferiores a 850 °C ou 1100 °C, consoante o caso.

Durante o arranque e a paragem ou sempre que a temperatura dos gases de combustão desça para valores inferiores a 850 °C ou 1100 °C consoante o caso, o queimador auxiliar não será alimentado a combustíveis que possam provocar maiores níveis de emissões do que os resultantes da combustão de gásóleo.

2. As instalações de co-incineração devem ser concebidas, equipadas, construídas e exploradas, de modo a permitir que os gases resultantes da co-incineração de resíduos atinjam, de forma controlada e homogénea, mesmo nas condições menos favoráveis, uma temperatura de 850 °C, durante dois segundos. Em caso de co-incineração de resíduos

perigosos com um teor superior a um por cento de substâncias orgânicas halogenadas expresso em cloro, a temperatura deverá atingir 1100 °C.

3. As instalações de incineração e de co-incineração devem possuir (e ter em funcionamento) um sistema automático que impeça a alimentação de resíduos, caso não se verifique alguma das condições anteriormente anunciadas.

4. As instalações de incineração e de co-incineração devem ser concebidas, equipadas, construídas e exploradas, de modo a prevenir emissões para a atmosfera que originem uma poluição significativa do ar, ao nível do solo. Os gases de escape serão descarregados, de uma forma controlada e segundo as normas comunitárias aplicáveis relativas à qualidade do ar, em especial através de uma chaminé, cuja altura seja calculada de modo a salvaguardar a saúde humana e o ambiente.

6. Todo o calor gerado pelo processo de incineração ou de co-incineração deverá ser recuperado, quando tal for viável.

No que respeita à emissão de *metais pesados e micropoluentes orgânicos*, o nível de toxicidade das emissões provenientes do processo de incineração (emissões gasosas, líquidas ou sólidas) depende das suas concentrações iniciais nos resíduos e da presença de alguns elementos como seja o cloro. Depende, igualmente, das *condições de operação* e do sistema de controlo de emissões atmosféricas.

Em termos de operacionalidade o tempo de residência dos resíduos na câmara de combustão, a turbulência, o teor de oxigénio, a temperatura e a dimensão (granulometria) dos resíduos são outros factores de extrema relevância na gestão de uma unidade de incineração.

1.3.2.1 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA INCINERAÇÃO

Como qualquer técnica, a incineração de resíduos apresenta vantagens e desvantagens que deverão ser equacionadas.

Relativamente às vantagens do recurso à incineração, Bresters *et al.* (1997) defendem alguns aspectos positivos desta técnica. Deste modo, estes autores defendem o seguinte:

1. Os volumes de resíduos após a incineração são consideravelmente reduzidos, sendo importante em situações de limitação de espaço. As cinzas de fundo representam cerca de 25 a 30% do volume inicial e as cinzas volantes representam cerca de 5% do volume inicial;
2. A incineração é uma forma de valorização energética;
3. Existe a possibilidade de reciclagem por esta via de outros sub-produtos (cinzas e materiais inertes), como materiais de enchimento para o asfalto, para a produção de cimento e para a produção de tijolo;
4. O processo não é demasiadamente sensível à composição das lamas;
5. O processo minimiza a produção de odores;
6. Se for adequadamente operado, o sistema é fiável.

Existem, no entanto, algumas desvantagens no processo de incineração. Destacam-se os seguintes aspectos negativos (Bresters *et al.*, 1997 e UBiA, 2001):

1. Os investimentos avultados;
2. Em caso de co-incineração, a capacidade de tratamento e a eficiência de tratamento dependem do grau de saturação do forno de incineração, por outros resíduos sólidos e da razão entre as lamas e os outros resíduos sólidos;
3. Existe uma má receptividade por parte da população à construção de uma unidade de incineração nas imediações das suas habitações;
4. Produção e emissão, na forma gasosa e particulada, de substâncias ausentes no resíduo original, nomeadamente dioxinas, furanos, produtos resultantes da combustão incompleta (PIC's).

2 TECNOLOGIAS PARA A COMBUSTÃO DE LAMAS RESIDUAIS URBANAS

2.1 SITUAÇÃO ACTUAL

Existem desde há algumas décadas, várias unidades de combustão, à escala industrial, de LRU. Na Europa, o país no qual mais se tem desenvolvido esta tecnologia é a Alemanha. Este facto deve-se à coexistência de vários factores: a) numerosa população; b) elevados níveis dos padrões ambientais que conduziram à construção de um elevado número de ETAR's com elevada capacidade de tratamento das águas residuais.

Este crescimento do número de ETAR's, apesar de reduzir a descarga de efluentes domésticos e outros em massas de água sem qualquer tratamento, originou a produção de elevada massa de LRU e um dos destinos possíveis destas lamas é, tal como já foi referido, a sua incineração.

Retomando o tema relativo ao tipo de sistemas de incineração dedicada existentes, salienta-se que existem os seguintes tipos de fornos: 1) de patamares múltiplos, 2) de grelha, 3) de leito fluidizado, 4) de sistemas combinados de fornos de grelha e sistemas de leito fluidizado, 5) de ciclones, 6) rotativos e 7) de fusão e vitrificação.

Na Alemanha, segundo Werther *et al.* (1995), até à década de 90, existiam cerca de trinta unidades de combustão que utilizavam LRU's como material para queima. Ainda neste país, segundo Vehlow (1996), incineravam-se trezentas mil toneladas deste tipo de resíduo, por ano, em quinze sistemas de incineração dedicada. Destes, onze consistiam em sistemas de combustão em leito fluidizado (CLF) e os restantes quatro eram fornos de patamares múltiplos.

No Japão, um dos países que mais cedo adoptou a tecnologia de combustão de lamas, existiam, no início da década de 90, 151 unidades de combustão dedicada a LRU's. Destes, 53 utilizavam sistemas de CLF e 20 fornos rotativos.

Nos EUA existem, segundo Yang e Beltran (2000), 250 unidades de combustão de LRU's. Neste país, as unidades que operavam segundo o sistema de fornos de patamares múltiplos, foram sendo substituídas por sistemas de CLF.

2.2 SISTEMAS DE COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

Os sistemas de CLF são usados desde a década de 1920. De facto, foi nesta data que se iniciou a prática da combustão neste tipo de sistemas. Começou-se por usar alguns combustíveis e resíduos. A utilização de LRU's neste tipo de sistemas começou, nos EUA, cerca de quarenta anos mais tarde. Na Alemanha, ainda na década de 60, foi construída a primeira unidade para combustão de lamas de refinaria. Na Suíça surgiu, quase simultaneamente, a primeira unidade para combustão de LRU's.

Os sistemas de CLF são compostos, de um modo simples, por uma câmara de combustão, ou reactor. Os formatos são variados: cilíndricos, paralelepípedicos ou cónicos. A dimensão é também variável. Na câmara de combustão a temperatura pode variar entre 650 °C e 950 °C.

Deste modo, podem-se distinguir as seguintes sub-divisões da câmara de combustão, segundo Lopes (2002):

- Caixa-de-ar “Windbox”: parte inferior do reactor onde ocorre a estabilização e a mistura prévia de ar e combustível gasoso;
- Leito: coluna intermédia entre a caixa-de-ar e a coluna livre. O leito é constituído, geralmente, por areia e é, através da adição de ar de fluidização, que é conferido o carácter fluido à combustão;
- Coluna livre “Freeboard”: parte intermédia da câmara de combustão. É o local de propagação da chama e onde podem ocorrer a adição de combustível, adsorventes e ar (secundário);
- Topo: local por onde os gases são removidos. Dependendo do tipo de sistemas, podem existir várias soluções a partir deste local: 1) ciclones para remoção de partículas; 2) recirculação dos gases para a caixa-de-ar; 3) sistemas de recuperação de energia, através de permutadores de calor; 4) câmaras secundárias.

Os sistemas de CLF podem classificar-se, de acordo com a dinâmica do leito, como: estacionários ou circulantes. Esta classificação é baseada no regime de fluidização ou no número de fluidização.

O conceito de número de fluidização resulta da relação entre a velocidade superficial do ar de fluidização, U_g , e a velocidade mínima de fluidização, U_{mf} . Segundo Saxena e Jotshi (1994), velocidades de fluidização entre 0,9 e 3,1 m.s^{-1} , significam que o regime é estacionário. Nos sistemas circulantes é necessário recorrer a velocidades de fluidização superiores, da ordem de valores entre 4,6 e 9,1 m.s^{-1} .

Ainda de acordo com Saxena e Jotshi (1994), quando a relação U_g/U_{mf} é inferior a dois, o regime considera-se borbulhante. Quando esta relação é superior a dois, o regime considera-se turbulento.

Atendendo à expressão relativa ao número de fluidização, é possível deduzir que quanto mais elevado for este indicador, maior será a dispersão de partículas no reactor, facto que pode promover o transporte de material inqueimado ao longo do sistema. Neste caso é conveniente adoptar uma estrutura de combustão, com mecanismos de remoção de partículas da fase gasosa. Uma reinjecção, através de recirculação após captura em sistemas de controlo de poluição gasosa, é essencial para o incremento da eficiência do sistema.

Mas quais são as vantagens, do ponto de vista estrutural e de funcionamento do reactor, das unidades de CLF? Segundo Lopes (2002), os elevados tempos de residência no leito, a elevada turbulência e a elevada inércia térmica, permitem uma elevada eficiência de combustão. No caso particular da inércia térmica conferida por este tipo de sistemas, a vantagem que se obtém provem da menor sensibilidade à variabilidade do conteúdo energético e da humidade das lamas.

Existem, contudo, outras vantagens. As oscilações térmicas que se verificam no interior da câmara de queima são limitadas. Este facto reduz a necessidade de manutenção do material refractário. Para além disto, as unidades de CLF são compactas e podem ser projectadas em várias dimensões permitindo quer a incineração dedicada quer a co-incineração.

3 ASPECTOS LEGAIS RELATIVOS À GESTÃO DE RESÍDUOS

A gestão de resíduos representa um desafio difícil mas, paralelamente, poderá ser, como todos os desafios difíceis, apelativo e motivador. Isto porque a gestão dos resíduos representa hoje e representará no futuro, uma tarefa que poderá permitir salvaguardar os recursos do planeta. Ao actual ritmo de consumo de recursos estima-se que a total depleção de alguns dos recursos não renováveis ocorra num futuro mais ou menos próximo. Este facto poderá representar, segundo alguns autores, um motivo para o desencadeamento de guerras entre povos.

Nesta etapa apresenta-se uma breve descrição da regulamentação existente ao nível da deposição e eliminação de resíduos em aterro, assim como a regulamentação existente para os três tipos de efluentes produzidos em unidades de incineração: os efluentes gasosos, os efluentes líquidos e os efluentes sólidos.

3.1 REGULAMENTAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE RESÍDUOS EM ATERRO

A Directiva do Conselho nº. 1999/31/CE, de 26 de Abril de 1999, transposta para o Direito nacional pelo Decreto-Lei nº. 152/2002, de 23 de Maio, pretende regulamentar a deposição de resíduos em aterro. Segundo esta Directiva, a deposição de resíduos em aterro deverá ser efectuada de um modo controlado e gerida de uma forma adequada, a “fim de evitar ou reduzir os potenciais efeitos negativos sobre o ambiente e os riscos para a saúde humana”. Este documento atribui especial atenção às medidas de controlo e de protecção a tomar de modo a prevenir eventuais danos no ambiente, numa “perspectiva a curto e a longo prazo, em especial contra a poluição das águas subterrâneas provocada pela infiltração de lixiviados no solo”.

Esta Directiva pretende uniformizar o processo de admissão de resíduos, fixando os critérios de admissão de resíduos nos aterros e os limites admissíveis para cada classe de resíduos.

Na perspectiva de gestão resíduos, em particular no que respeita à sua deposição em aterros, a Directiva 1999/31/CE impõe a aplicação de um conjunto de critérios destinados a definir o destino do resíduo em causa. Através da Figura 3.1, procura-se representar os possíveis destinos dos resíduos, nos termos definidos por este documento.

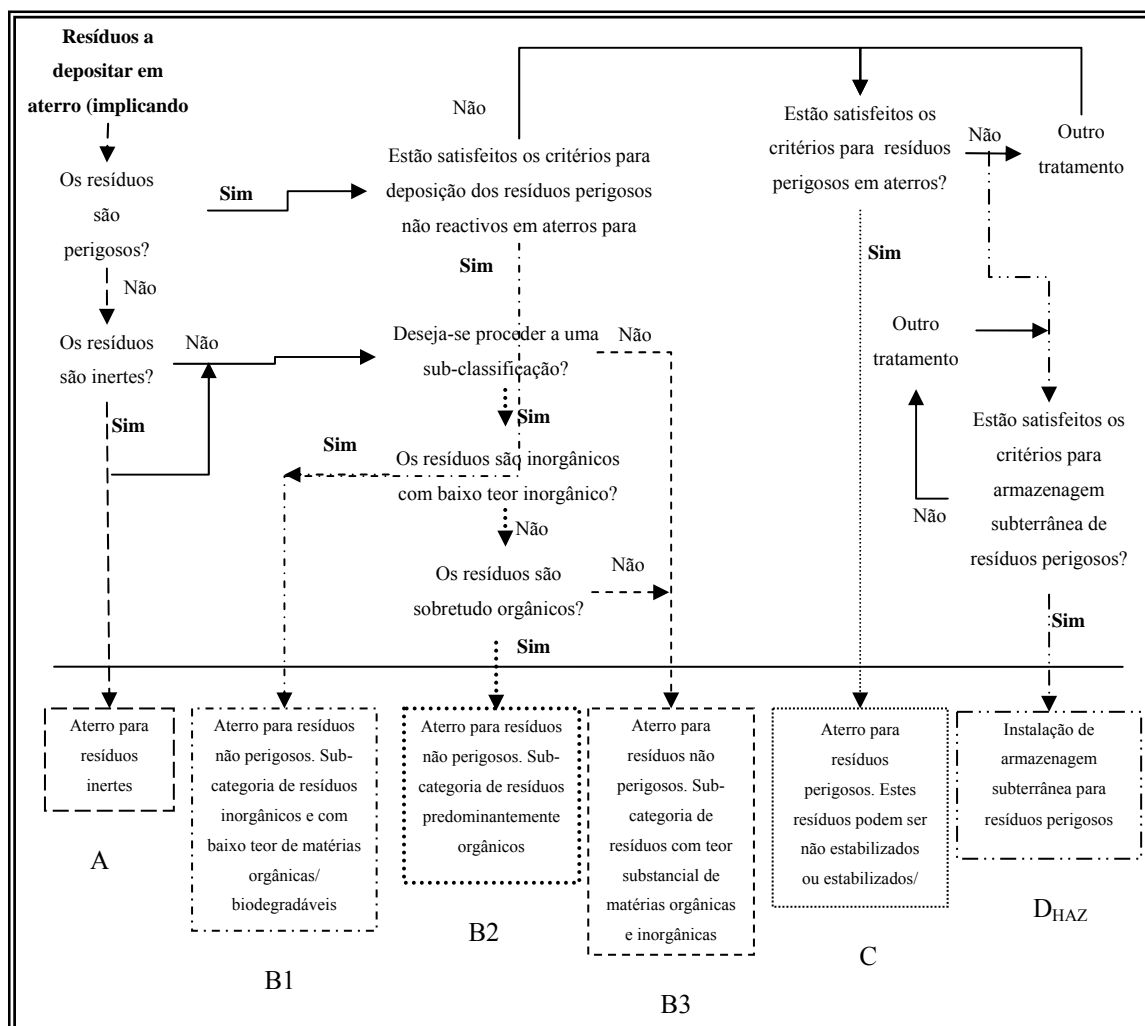


Figura 3.1 – Gestão dos resíduos a depositar em aterro, de acordo com as suas características

(adaptado da Decisão do Conselho 2003/33/CE de 19 de Dezembro de 2002).

Através da observação do Figura 3.1, é possível definir uma perspectiva global das possibilidades de deposição de resíduos em aterro. Nela são consideradas quatro categorias de deposição de resíduos: a) aterro para resíduos inertes (A); b) aterro para resíduos não perigosos (B); c) aterro para resíduos perigosos (C); e d) Instalações de armazenagem subterrânea para resíduos perigosos (D_{HAZ}). A categoria de aterros para resíduos não perigosos subdivide-se em três subcategorias, que se descrevem em seguida:

- Aterros para resíduos inorgânicos com baixo teor de matérias orgânicas/biodegradáveis (B1);
- Aterros para resíduos com elevado teor de matérias orgânicas (B2); e
- Aterros para resíduos mistos não perigosos com um teor substancial tanto de matérias orgânicas/biodegradáveis como de matérias inorgânicas (B3).

A Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE, de 19 de Dezembro de 2002, veio definir os critérios e processos de admissão de resíduos em aterros, nos termos do artigo 16º e do anexo II da Directiva n.º. 1999/31/CE. Esta Directiva regulamenta, no seu anexo, entre outros aspectos, os *critérios de admissão em aterros para resíduos inertes*, os *critérios de admissão em aterros para resíduos não perigosos*, os *critérios para resíduos perigosos admissíveis em aterros para resíduos não perigosos* e os *critérios para resíduos admissíveis em aterros para resíduos perigosos*. Estes critérios são estabelecidos em função dos resultados obtidos nos ensaios de lixiviação e/ou de caracterização directa sobre o resíduo.

3.2 REGULAMENTAÇÃO LEGAL DOS RESÍDUOS PROVENIENTES DE UNIDADES DE COMBUSTÃO

A regulamentação legal relacionada com as unidades de combustão incide, genericamente, nos seguintes compartimentos: efluentes sólidos, efluentes gasosos e efluentes líquidos. Apresenta-se, sumariamente, os aspectos considerados mais relevantes em cada uma destas três componentes.

3.2.1 EFLUENTES SÓLIDOS

Em 1993, a Comissão Europeia publicou a Decisão n.º 94/3/CE (conhecida por Catálogo Europeu de Resíduos - CER), onde definiu classes ou “famílias” de resíduos, de acordo com o tipo de unidade/instalação onde são produzidos. Cada “família” de resíduos é composta por sub-famílias de resíduos. Cada sub-família de resíduos é constituída por vários resíduos específicos. De acordo com os critérios de perigosidade, definidos na Directiva n.º. 91/689/CEE, foram identificados resíduos perigosos e não perigosos.

Recentemente, a Comissão Europeia elaborou um novo documento legal, a Decisão da Comissão n.º 2000/532/CE, de 3 de Maio de 2000, que entretanto foi alterada pelas Decisões da Comissão n.º 2001/118/CE, de 16 de Janeiro e n.º 2001/573/CE de 23 de Julho. Estes documentos ficaram conhecidos pelo nome “Lista Europeia de Resíduos” (LER). Nestes documentos legais procedeu-se a algumas alterações ao CER. As alterações são, sobretudo, ao nível da transferência de resíduos classificados, até então, como não perigosos, para o grupo de resíduos perigosos. A Portaria n.º 209/2004 de 3 de Março transpôs para o direito interno estas Decisões.

Os efluentes sólidos são, a par com a componente atmosférica, um motivo de especial atenção para o gestor de resíduos de uma unidade de combustão, que incinere ou co-incinere resíduos, provenientes de ETAR's ou unidades similares. Na Figura 3.2 encontra-se a sub-família 19 01. Os resíduos assinalados com asterisco correspondem aos resíduos classificados como perigosos. A negrito são indicados os resíduos que são objecto de análise no presente documento.

19	Resíduos de instalações de gestão de resíduos, de estações de tratamento de águas residuais e da preparação de água para consumo humano e água para consumo industrial
19 01	Resíduos da incineração ou pirólise de resíduos
19 01 02	Materiais ferrosos removidos das cinzas
19 01 05*	“Bolos” de filtração provenientes do tratamento de gases
19 01 06*	Resíduos líquidos aquosos provenientes do tratamento de gases e outros resíduos líquidos aquosos
19 01 07*	Resíduos sólidos provenientes do tratamento de gases
19 01 10*	Carvão activado usado proveniente do tratamento de gases de combustão
19 01 11*	Cinzas e escórias, contendo substâncias perigosas
19 01 12	Cinzas e escórias, não abrangidas em 19 01 11
19 01 13*	Cinzas volantes contendo substâncias perigosas
19 01 14	Cinzas volantes não abrangidas em 19 01 13
19 01 15*	Cinzas de caldeiras, contendo substâncias perigosas
19 01 16	Cinzas de caldeiras, não abrangidas em 19 01 15
19 01 17*	Resíduos de pirólise, contendo substâncias perigosas
19 01 18	Resíduos de pirólise, não abrangidos em 19 01 17
19 01 19	Areias de leitos fluidizados
19 01 99	Outros resíduos não anteriormente especificados

Figura 3.2 – Família de resíduos “19 XX XX”, segundo a LER

Tal como se pode verificar através da Figura 3.3, existem diversos tipos de cinzas, que se caracterizam e classificam de acordo com o local da sua colheita, no sistema de controlo de emissões atmosféricas, da unidade de incineração. Deste modo, consideram-se duas grandes divisões, relativamente à proveniência das cinzas: 1) as cinzas de fundo (ou escórias), provenientes do fundo da câmara de combustão; e 2) as cinzas volantes, provenientes de um local posterior à câmara de combustão.

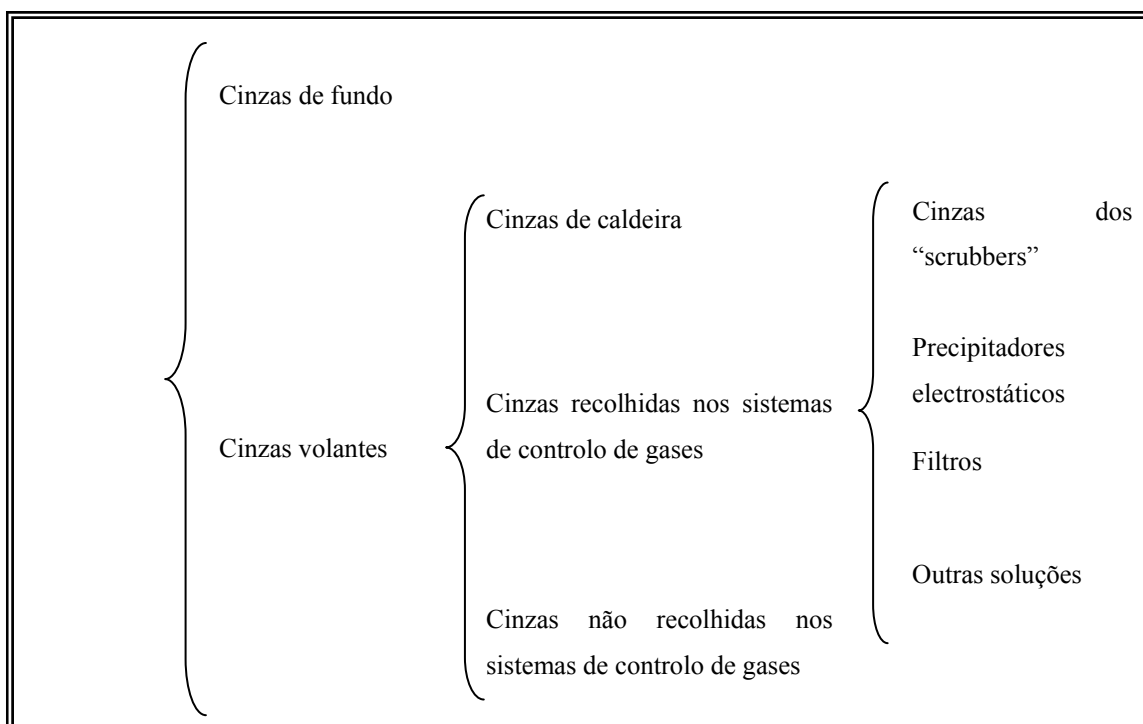


Figura 3.3 – Tipos de cinzas recolhidas em unidades de tratamento térmico de resíduos

As cinzas volantes podem-se apresentar em diferentes formas: suspensões líquidas ou pastosas, ou secas. A sua granulometria é, normalmente, muito reduzida. As cinzas volantes englobam três grupos de resíduos: as cinzas de caldeira, as cinzas recolhidas nos sistemas de controlo de gases e as cinzas não recolhidas nos sistemas de controlo de gases. Os sistemas de controlo de emissões atmosféricas podem ser compostos por um, ou mais, sistemas de retenção destas emissões.

A composição e aspecto das cinzas de fundo variam de acordo com o tipo de sistema de combustão. De um modo geral, as cinzas de fundo apresentam um aspecto mais grosseiro, com granulometria superior.

3.2.2 EFLUENTES GASOSOS

A poluição atmosférica tem sido objecto de cuidada regulamentação pela Comunidade Europeia. Em 1984, foi publicada a Directiva n.º 84/360/CEE. Neste documento legal procuraram regulamentar-se as emissões atmosféricas de poluentes provenientes de instalações industriais. Os poluentes considerados foram o NO_x , o SO_x , o monóxido de carbono, os hidrocarbonetos, as poeiras, os compostos clorados, os compostos fluorados e os metais pesados. Quatro anos após a publicação desta Decisão, em 1988, a Directiva n.º 88/609/CEE impôs a limitação de emissões de óxidos de azoto e de dióxido de enxofre, em instalações de combustão de grandes dimensões.

De um modo esquemático, pode-se afirmar que a legislação ambiental, na área dos efluentes gasosos, apresentou a evolução temporal indicada na Figura 3.4.

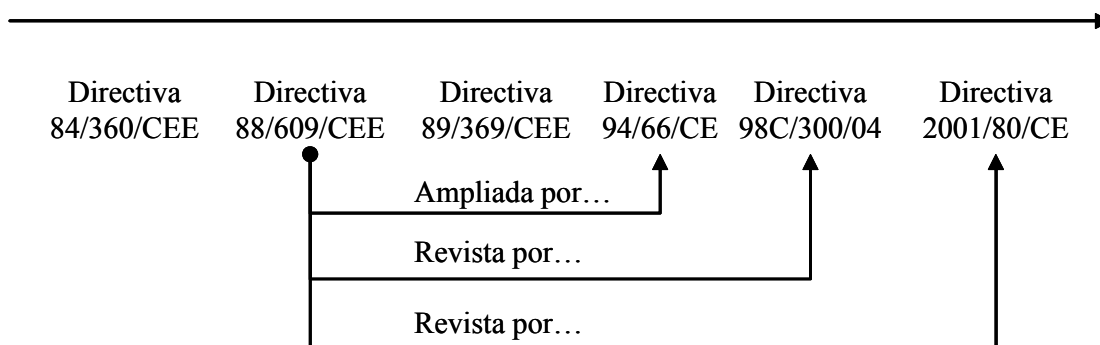


Figura 3.4 – Cronograma da evolução da legislação ambiental comunitária

→ *Directiva 84/360/CEE*. Objectivo: regulamentar as emissões atmosféricas de poluentes gerados por instalações industriais. Os poluentes visados eram o NO_x , o SO_x , o monóxido de carbono, os hidrocarbonetos, as poeiras, os compostos clorados, os compostos fluorados e os metais pesados.

- *Directiva 88/609/CEE*. Objectivo: Limitar as emissões de óxidos de azoto e dióxido de enxofre, em grandes instalações de combustão
- *Directiva 89/369/CEE*. Objectivo: Controlo de emissões de novas instalações de RSU
- *Directiva 94/66/CE*. Objectivo: Limitar as emissões de óxidos de azoto e dióxido de enxofre, em instalações de combustão de dimensão inferior ao previsto na *Directiva 88/609/CEE*
- *Directiva 98/300/CE*. Objectivo: Rever a *Directiva 88/609/CEE*
- *Directiva 2001/80/CE*. Objectivo: Limitar as emissões para a atmosfera de alguns poluentes, provenientes de grandes instalações de combustão. (Reviu a *Directiva 88/609/CEE*).

A legislação nacional, relativa à qualidade do ar e ao controlo de emissões atmosféricas, a partir de fontes industriais, em particular no que respeita aos metais pesados, teve a sua primeira publicação em 1990, através do Decreto-Lei n.º 352/90, alterado em 1999 pelo Decreto-Lei n.º 276/99, e pela Portaria n.º 286/93 (alterado, por sua vez, pela Portaria n.º 399/97). Estes documentos impuseram, pela primeira vez, valores-limite de emissão de metais pesados na incineração de resíduos urbanos e de resíduos perigosos.

Entretanto, provavelmente devido a dúvidas quanto às empresas visadas na anterior legislação, foi publicada a *Directiva n.º 94/67/CE*, transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 273/98. Nele se estabeleceram novos limites, mais restritos, quanto à emissão de poluentes, em particular de metais pesados, para as unidades de incineração de resíduos perigosos e por unidades de co-incineração.

No entanto, a existência de legislação avulsa, sem interligação entre si e tal como estava definida até esta data, iria colidir com o princípio fundamental de gestão integrada de poluição. Neste sentido, visando a gestão integrada da poluição, a Comissão publicou a *Directiva n.º 96/61/CE* (transposta pelo Decreto-Lei n.º 194/2000). Este documento, que foi, entretanto, sujeito a alterações e a modificações, passou a regulamentar todos os processos de tratamento térmicos, independentemente do tipo de resíduos ou da dimensão das unidades de tratamento de resíduos.

A regulamentação dos processos térmicos de tratamento de resíduos foi complementada com a publicação da *Directiva 2000/76/CE*, na qual passou a constar os limites de emissão de cada

poluente na fase gasosa e em todas as outras fases (sólida e líquida), resultantes de uma unidade de tratamento térmico de resíduos.

Uma das indicações importantes da Directiva n.º 2000/76/CE é a necessidade de se efectuarem “ensaios adequados para definir as características físicas e químicas e o potencial poluente dos (...) produtos residuais da incineração. A análise incidirá na fracção solúvel total e na fracção solúvel de metais pesados.”

3.2.3 EFLUENTES LÍQUIDOS

A combustão de lamas provenientes de ETAR's produz, também, de acordo com o sistema de controlo de efluentes gasosos, resíduos líquidos com características distintas, que necessitam de ser devidamente tratados. Destacam-se, neste capítulo, os “Resíduos líquidos aquosos do tratamento de gases e outros resíduos, código *19 01 06*”. Este tipo de resíduos, considerados perigosos, devem ser sujeitos a um tratamento adequado visando reduzir a sua perigosidade. A redução da sua perigosidade pode incluir a inertização, destes materiais, em matrizes de cimento.

4 ALGUNS ASPECTOS AMBIENTAIS

A preocupação ambiental é uma realidade em evolução, desde há algumas décadas. No entanto, as preocupações ambientais variam de acordo com a profundidade do conhecimento científico e, em particular, com os conhecimentos existentes sobre os efeitos no ambiente da actividade humana e, em última análise, dos fluxos gerados por essa actividade.

Os efeitos da actividade humana no ambiente conduziram ao desenvolvimento da ecotoxicologia. São os conceitos subjacentes a esta ciência que são apresentados neste capítulo.

4.1 O CONCEITO DE ECOTOXICOLOGIA

A ecotoxicologia, segundo a Agência da Água Francesa (2002) (AAF), é a ciência que tem como objectivo o estudo dos impactes de agentes poluentes sobre a estrutura e o funcionamento dos ecossistemas. Por agente poluente entende-se a substância, natural ou sintetizada, que o Homem introduz no ambiente. Esta avaliação do impacte não é, pela sua complexidade, de fácil concretização.

Até há algum tempo, a caracterização química era considerada como a base para a caracterização de um qualquer resíduo. No entanto, a aplicação exclusiva desta caracterização tem sido considerada limitada, revelando-se insuficiente para uma avaliação correcta de eventuais impactes no ambiente.

Mas por que é que a caracterização química é considerada insuficiente? É insuficiente porque, por definição, a caracterização química de um resíduo é um acto de âmbito limitado. Por outras palavras, a caracterização exclusivamente química de um resíduo é limitada, porque o leque de parâmetros analíticos escolhidos pelo decisor é restrito.

Devido ao facto, de a informação obtida através da caracterização química ser limitante, a avaliação do impacte de um resíduo no ambiente, isto é, nos níveis tróficos, foi ampliada. Para além da caracterização química, a avaliação do impacte no ambiente tem incidido no desenvolvimento de ensaios sobre organismos-teste, representativos de cada nível trófico. Como é que se processam estes ensaios? Estes ensaios ecotoxicológicos são efectuados através da exposição do tóxico ao organismo-teste, durante um período de tempo definido.

Mas qual é a importância dos ensaios ecotoxicológicos? A análise ecotoxicológica permite, dentro de certos limites, complementar as informações provenientes da caracterização química dos resíduos, significando isto que a caracterização ecotoxicológica permite detectar eventuais impactes, devidos à presença de compostos químicos, que não foram determinados na caracterização química.

Admita-se, a título de exemplo, que num determinado lixiviado existe um elemento X, do qual podem resultar efeitos biológicos, num determinado organismo-teste, na concentração existente no lixiviado e que não foi objecto de caracterização físico-química. Ao proceder-se ao ensaio ecotoxicológico, a presença desse elemento, induzirá alterações no organismo-teste, relativamente ao seu estado natural. Essas alterações dependem do organismo usado e da concentração do elemento tóxico. De entre as alterações mais comuns nos organismos-teste, e que se traduzem em manifestações exterior, podem destacar-se a redução da mobilidade, a inibição da taxa de crescimento, a inibição da emissão de luz e a morte.

Como foi referido, por princípio e por definição, a caracterização química é, intrinsecamente, incompleta, em condições normais. Admitindo-se como possível ou como viável uma caracterização química “completa”, existiriam outras razões que poderiam vir a classificá-la como impraticável. Salientam-se, de entre estas, os custos inerentes a um conjunto de análises físico-químicas “completo” e o tempo necessário para a realização das referidas determinações.

Os estudos mais recentes têm procurado relacionar as informações provenientes das análises físico-químicas e da análise ecotoxicológica. O estabelecimento destas relações não é, no entanto, simples dada multiplicidade de parâmetros que estão presentes nos resíduos.

Como foi referido, o objectivo da ecotoxicologia é, essencialmente, segundo a AAF, realizar uma acção preventiva. Neste sentido a ecotoxicologia deverá caracterizar o risco associado a

uma determinada substância. Esse risco será função do perigo associado à substância e à probabilidade de exposição à mesma.

O perigo associado à substância será, por sua vez, função da sua toxicidade intrínseca. Esta toxicidade é determinada em laboratório, recorrendo a ensaios efectuados sobre diferentes organismos da cadeia trófica, permitindo a determinação de uma concentração tal que dele não resultem efeitos nocivos, aparentes ou detectáveis, sobre o organismo testado.

A probabilidade de exposição a uma dada substância depende da sua capacidade de dispersão do meio. Esta é, por sua vez, função das suas propriedades físico-químicas e das características do meio receptor. A probabilidade de exposição é, igualmente, função de vários factores: a duração de exposição (contínua ou ocasional), a via de exposição (cutânea, ingestão, inalação,...) e as características do indivíduo exposto (idade, sexo,...).

Esquemáticamente, a noção do Risco de uma substância, pode ser definida do seguinte modo (Figura 4.1).

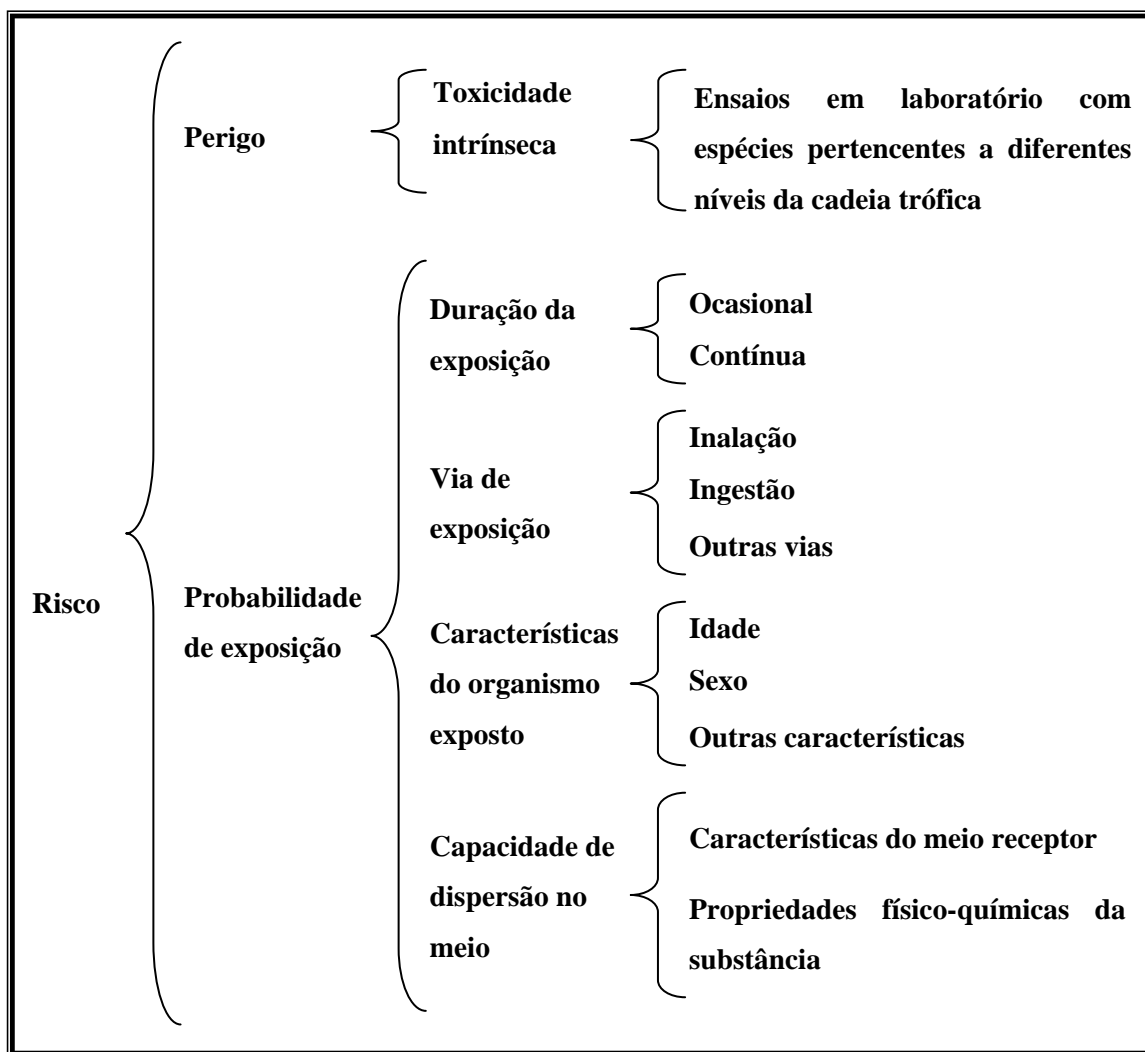


Figura 4.1 – Definição de Risco de uma substância

(adaptado de AAF, 2002)

A determinação da exposição implica a avaliação do binómio concentração do poluente vs. duração da exposição. Quanto maior for a concentração do poluente, menor deverá ser o tempo de exposição do organismo, ou, pelo contrário, quanto maior for o tempo de exposição a que o organismo será sujeito, menor deverá ser a concentração do poluente.

A representação desta relação, em relação a um determinado composto genérico, é apresentada na Figura 4.2. Salienta-se que a forma da curva varia de acordo com as características da substância e de acordo com os factores que influenciam a “Probabilidade de exposição”, que são indicados na Figura 4.1.

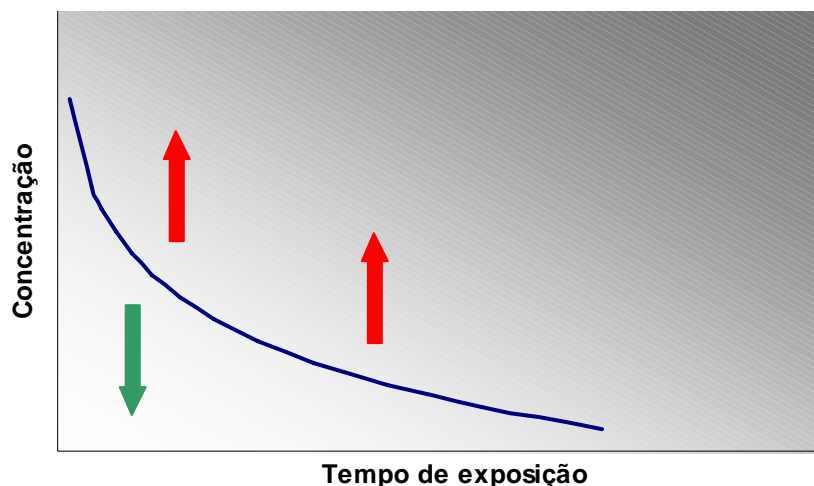


Figura 4.2 – Relação concentração de poluente vs. tempo de exposição ao poluente

Como se pode observar pela Figura 4.2, existe um conjunto, teoricamente infinito, de situações possíveis no binómio concentração vs. tempo de exposição. O conjunto dos pares de valores que se situam acima da curva limite (assinalados com as setas vermelhas), correspondem a situações em que o organismo se encontra exposto a níveis que o colocam em risco. Por oposição, todos os organismos que se encontrem abaixo da curva, não se encontram em risco face àquele poluente.

4.1.1 TOXICIDADE AGUDA E TOXICIDADE CRÓNICA

Os ensaios ecotoxicológicos podem dividir-se em duas sub-classes: os ensaios de toxicidade aguda e os ensaios de toxicidade crónica. A toxicidade aguda tem como objectivo determinar os efeitos imediatos, no organismo alvo, de uma substância (ou conjunto de substâncias); a toxicidade crónica tem como objectivo avaliar o efeito a longo prazo dessa(s) substância(s). Neste caso, os organismos são sujeitos a exposição prolongada à substância em causa e os impactes analisados durante um período longo do seu tempo de vida médio.

Na Figura 4.3 é possível observar-se a relação existente entre a concentração de uma dada substância, o tempo de exposição e o tipo de toxicidade (crónica e aguda), de acordo com o tipo de exposição aplicado (ocasional ou crónica).

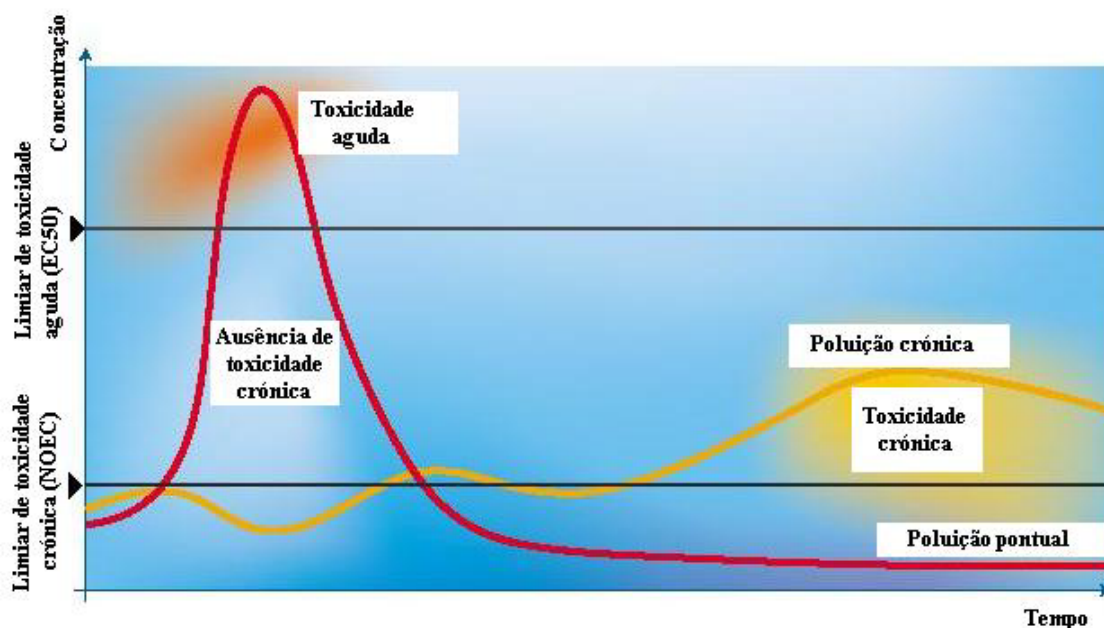


Figura 4.3 – Concentração de exposição, tempo de exposição e tipo de toxicidade

(adaptado de AAF, 2000)

A Figura 4.3 indica dois pontos fundamentais de uma análise ecotoxicológica. O NOEC, do inglês “*No Observed Effect Concentration*”, referente à concentração abaixo da qual não se observam quaisquer efeitos. Por sua vez, a “*EC₅₀*”, do inglês *Effective Concentration*, correspondente à concentração que provoca um determinado efeito em cinquenta por cento, da população ensaiada. O NOEC é considerado como um indicador de toxicidade crônica e a *EC₅₀* é considerado como um indicador de toxicidade aguda.

4.1.2 ANÁLISE DE RESULTADOS ECOTOXICOLÓGICOS

A caracterização de um resíduo ou de uma molécula, a partir da classificação ou dos resultados ecotoxicológicos deverá ser rigorosa e cuidada. Quando se recorre a organismos vivos, tais como, por exemplo, peixes (consumidores), dáfias (ou *Daphnia*) (consumidores primários) ou algas verdes (produtores primários), há que ter em consideração, aquando da análise dos resultados ecotoxicológicos, as limitações inerentes a estes ensaios.

O segundo nível trófico pode ser representado pelo organismo *Daphnia* (organismo comumente utilizado nos ensaios ecotoxicológicos), no entanto, neste nível também se pode incluir o hipopótamo (*Hippopotamus amphibius*). A capacidade de resistência a elementos indesejáveis, por parte destes dois organismos é, seguramente, distinta. Segundo Shaw e Chadwic (1998), as aproximações e extrapolações de resultados, obtidos em ecotoxicologia, deverão ser precisos, de modo a evitar erros grosseiros. Estes autores sugerem que seja efectuada uma análise às propriedades dos compostos envolvidos. Se os resultados forem coincidentes, o analista poderá concluir de um modo mais seguro, qual será, na verdade, o efeito de um determinado composto (ou compostos).

4.1.2.1 CLASSIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS PURAS

As substâncias químicas puras são classificadas de acordo com a Directiva nº. 93/21/CEE. Indica-se, de um modo resumido, no Quadro 4.1, a classificação destas substâncias puras, de acordo com o valor de CE_{50} (concentração efectiva, de um dado tóxico, que provoca um dado efeito em cinquenta por cento da população do organismo-teste exposto a esse tóxico). De acordo com este documento, as substâncias puras classificam-se como não tóxicas, nocivas, tóxicas e muito tóxicas, segundo os valores dos respectivos CE_{50} .

Quadro 4.1 – Classificação de uma substância pura, de acordo com a CE_{50}

Classificação	CE_{50}
Muito tóxico	$CE_{50} < 1 \text{ mg/L}$
Tóxico	$1 \text{ mg/L} < CE_{50} < 10 \text{ mg/L}$
Nocivo	$10 \text{ mg/L} < CE_{50} < 100 \text{ mg/L}$
Não tóxico	$CE_{50} > 100 \text{ mg/L}$

Fonte: Directiva da Comissão 93/21/CEE

Esta classificação aplica-se, como foi referido, a substâncias puras. Mas, perante um resíduo constituído por múltiplas substâncias, como por exemplo uma cinza volante ou uma cinza de fundo de uma incineradora, este tipo de classificação não é passível de ser aplicado.

4.1.2.2 CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS CONTENDO MAIS DO QUE UMA SUBSTÂNCIA

Nos casos em que se está perante um resíduo, cuja constituição inclui mais do que uma substância, a classificação do resíduo é mais complexa, pelo que, não é possível classificar o resíduo de acordo com a metodologia descrita na Directiva da Comissão nº. 93/21/CEE. Torna-se necessário procurar uma alternativa, pretendendo a ecotoxicologia responder a esta necessidade.

Respeitando o objectivo da ecotoxicologia – avaliar os impactes de um dado resíduo no ambiente -, a avaliação do resíduo têm-se centrado em duas vertentes: 1) quantificação da massa total no resíduo; e 2) caracterização do lixiviado resultante do contacto de um agente lixiviante com o resíduo.

A partir deste ponto, e por uma questão de simplificação de escrita, quando for referida a expressão “quantificação da massa total” de um material/resíduo, esta deverá ser entendida como “quantificação da massa total, dos elementos estudados” no material/resíduo.

A quantificação da massa total permite quantificar a totalidade dos diversos constituintes de um dado resíduo e, deste modo, determinar a libertação total, teórica, dos diversos constituintes, desse resíduo, no ambiente.

A caracterização do lixiviado exige e envolve outras considerações. Isto porque existem diversas metodologias para se produzir o lixiviado. As dissemelhanças entre as metodologias são consideráveis: o tempo de contacto entre o agente lixiviante e o resíduo, o tipo de agente lixiviante, a relação entre o volume do agente lixiviante e o resíduo e a estrutura onde decorre a lixiviação, são exemplos das variáveis envolvidas nas metodologias disponíveis em normas internacionais.

Após a caracterização do resíduo e do lixiviado por ele produzido, surge outra questão: Como interpretar os resultados obtidos na caracterização química e ecotoxicológica? Actualmente, existem propostas de vários autores para a classificação de um resíduo, com base na

caracterização do lixiviado. Não existe, ao que se apurou, uniformização definida em norma internacional ou equivalente.

Na Quadro 4.2 apresentam-se algumas propostas de classificação de resíduos de acordo com a CE_{50} obtida nos lixiviados produzidos a partir desses resíduos.

Quadro 4.2 – Propostas de classificação de resíduos, de acordo com a CE_{50} obtida nos lixiviados produzidos a partir desses resíduos.

Referência	Classe					Nota
	Não Tóxico	Pouco Tóxico	Tóxico	Muito Tóxico	Extremam. Tóxico	
Vasseur <i>et al.</i> (1986)	N. M.	$10\% < CE_{50} \leq 100\%$	$1,0\% < CE_{50} \leq 10\%$	$CE_{50} < 1,0\%$	n.a.	Em efluentes; <i>V. fischeri</i>
Beaubien <i>et al.</i> (1986)	N. M.	$10\% < CE_{50} \leq 99\%$	$1,0\% < CE_{50} \leq 9,9\%$	$0,1\% < CE_{50} \leq 0,99\%$	$CE_{50} < 0,01\%$	
Calleja <i>et al.</i> (1986)	N. M.	$CE_{50} > 75\%$	$25\% < CE_{50} \leq 75\%$	$CE_{50} < 25\%$	n.a.	Em lixiviados; <i>D. magna</i>
OFEFP (1999)	$CE_{50} > 100\%$ e $CE_{20} > 50\%$	$50\% < CE_{50} \leq 100\%$	$15\% < CE_{50} \leq 50\%$	$5\% < CE_{50} \leq 15\%$	$CE_{50} < 5\%$	Em lixiviados de locais poluídos

N. M.: Não Mensurável ($CE_{50} > 100\%$); n.a.: não aplicável

Como se pode observar a partir da Quadro 4.2, a uniformização nesta área não é uma realidade, uma vez que cada autor propõe limites distintos para cada nível de toxicidade, mesmo que recebendo a mesma designação global.

Como foi referido, a classificação de resíduos, baseada nos resultados ecotoxicológicos, tem suscitado uma ampla discussão, devido à dificuldade na harmonização de critérios. Se a caracterização se basear no lixiviado, podem colocar-se várias questões: se a razão líquido-

sólido (L/S) for de X se qual deverá ser o valor de CE_{50} limite? E se razão L/S for igual a Y, qual deverá ser o valor de CE_{50} limite? Sublinha-se que neste exemplo apenas se considerou uma variável.

Paralelamente à questão da relação entre a razão L/S e respectivo CE_{50} , interessa definir qual a razão L/S mais adequada. E interessa, igualmente, fixar quais as características do agente lixiviante a utilizar. A nível europeu defende-se a utilização de água desionizada, que apresente valores de pH tão próximos quanto possível da neutralidade. Por sua vez, a posição norte-americana defende a realização de ensaios de lixiviação com uma solução de ácido acético, nos quais o valor de pH inicial do agente lixiviante é de cerca de quatro unidades.

E quanto à questão da “duração do ensaio de lixiviação”? Deverá este ter a duração de um ciclo de 24 horas, como defende a norma europeia EN 12457? Ou deverá ter a duração de três ciclos de dezasseis horas cada, com mistura de cada uma das três sub-fracções, como é indicado na norma francesa X31-210?

São muitas as questões que se podem, e devem, colocar nesta área. A resposta não é fácil e, provavelmente, não existirá uma única resposta. A resposta sobre qual o melhor ensaio a realizar, poderá ser encontrada no cenário que se pretende simular e nas respectivas condições envolventes.

A metodologia seguida no trabalho experimental, será explicada, no capítulo em que se fará a apresentação das metodologias aplicadas.

4.1.2.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

Os ensaios ecotoxicológicos efectuados em ambiente aquático, para a obtenção de um indicador de toxicidade aguda e crónica, são correntemente efectuados mediante ensaios com organismos pertencentes às seguintes espécies:

- *Vibrio fischeri* (anterior *Photobacterium phosphoreum*). Bactérias luminescentes, adaptadas a ambientes salinos. O princípio deste ensaio consiste na determinação da redução de luminescência verificada, quando são expostas a concentrações crescentes de tóxico. Este ensaio é comercializado com diversos nomes, tais como: Microtox[®], LUMISTox[®] e ToxAlert[®];
- *Daphnia magna*. Microcrustáceo adaptado a meios dulciaquícolas. Neste ensaio o organismo-alvo é exposto a concentrações crescentes de tóxico e é avaliado a redução da sua mobilidade e/ou a sua morte. Alguns autores tomam em consideração outras alterações biológicas observáveis, nomeadamente no sistema circulatório ou na movimentação das antenas que possuem;
- *Pseudokirchneriella subcapitata* (anterior *Selenastrum capricornutum*). Este ensaio recorre à exposição do organismo-alvo (microalgas) a diferentes concentrações do tóxico. É avaliada a redução da taxa de crescimento, por comparação com uma solução controlo. É considerado como um ensaio de toxicidade crónica.

Cada um destes ensaios ecotoxicológicos apresenta vantagens e desvantagens, que a seguir se enumeram (Santiago, 2002):

- O ensaio ecotoxicológico, com a espécie *V. fischeri*, apresenta a vantagem de ser muito rápido, dado que em duas ou três horas consegue-se obter o resultado da CE_x. O volume de lixiviado necessário é bastante reduzido. É um tipo de ensaio com exigências de manutenção não significativas. Apresenta a desvantagem, pelas suas características, de ser pouco representativo para condições não salinas.
- O ensaio ecotoxicológico, com a espécie *D. magna*, apresenta a vantagem de ser bastante representativo do ambiente aquático dulciaquícola. A manutenção/preparação dos organismos para ensaio, o volume de lixiviado necessário e, de alguma forma, a duração do ensaio são aspectos negativos a considerar.
- O ensaio ecotoxicológico com a espécie *P. subcapitata*, apresenta a vantagem de ser um ensaio de avaliação de toxicidade crónica, que é bastante expedito. Este ensaio é considerado mais equilibrado que os restantes, relativamente aos critérios apresentados.

4.2 OS METAIS PESADOS COMO FACTORES DE PROMOÇÃO DE (ECO)TOXICIDADE

Os metais pesados representam um dos principais problemas resultantes da combustão de resíduos. Estes elementos, que se encontram presentes, em maior ou menor concentração, no resíduo submetido a incineração são libertados, parcialmente, como gases de combustão. Este facto verificar-se-á, a uma maior ou menor escala, dependendo do teor dos metais pesados presentes no resíduo original e do sistema de controlo de emissão de gases de combustão. Quanto maior for a eficiência do sistema de controlo de emissão de gases, maior será a tendência para os metais pesados serem retidos nas cinzas.

O principal problema, do ponto de vista ambiental, que resulta das cinzas, provenientes de sistemas de combustão de resíduos, é a presença de metais pesados, em concentrações consideráveis. Uma parte considerável destes elementos é considerada perigosa para o Homem e para o Ambiente. A sua presença no resíduo original, poderá ser tanto mais crítica quanto maior for a concentração de halogéneos, em particular de cloro, nos resíduos a incinerar. Os halogéneos, ao reagirem com os metais pesados, conferem, aos compostos por estes formados, de um modo geral, uma maior volatilidade. Este facto poderá implicar a dispersão no ambiente dos metais pesados, através dos respectivos gases de combustão.

4.2.1 CONCEITO DE METAL PESADO

O conceito de metal pesado, segundo a bibliografia consultada, não é completamente unívoco. Ao termo de metal pesado costuma associar-se o seu carácter tóxico. Segundo Reinman e Caritat (1998), entende-se, por metal pesado, um elemento que apresente uma densidade superior a $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$. Por sua vez, Gadd (1992) considera que metal pesado é um elemento que apresente uma densidade superior a 5 g.cm^{-3} . Se se aceitar a definição de Gadd (1992), incluem-se, no conjunto de metais pesados, praticamente todos os elementos de transição. Ora, neste grupo insere-se, por exemplo, o ferro, que, como é sabido, constitui um elemento vital para os organismos vivos em concentrações relativamente elevadas, como se pode verificar pela dose diária recomendada de cerca de 14 miligramas, indicada na Directiva do Conselho nº. 90/496/CEE.

4.2.2 METAIS PESADOS E AMBIENTE

Um dos problemas que alguns metais pesados apresentam, reside na sua capacidade de bioacumulação e/ou de bioamplificação, ao longo da cadeia trófica. Esta característica, aliada ao seu potencial efeito tóxico nos organismos, define a prioridade a respeitar aquando da definição de toxicidade destes elementos.

Na Figura 4.4 são indicados os “caminhos” que o mercúrio pode sofrer até chegar por exemplo, ao Homem. Este fenómeno de acumulação selectiva num organismo vivo denomina-se bioacumulação. O processo pode iniciar-se nos sedimentos de um meio aquático, atingindo, por via directa ou indirecta, o Homem.

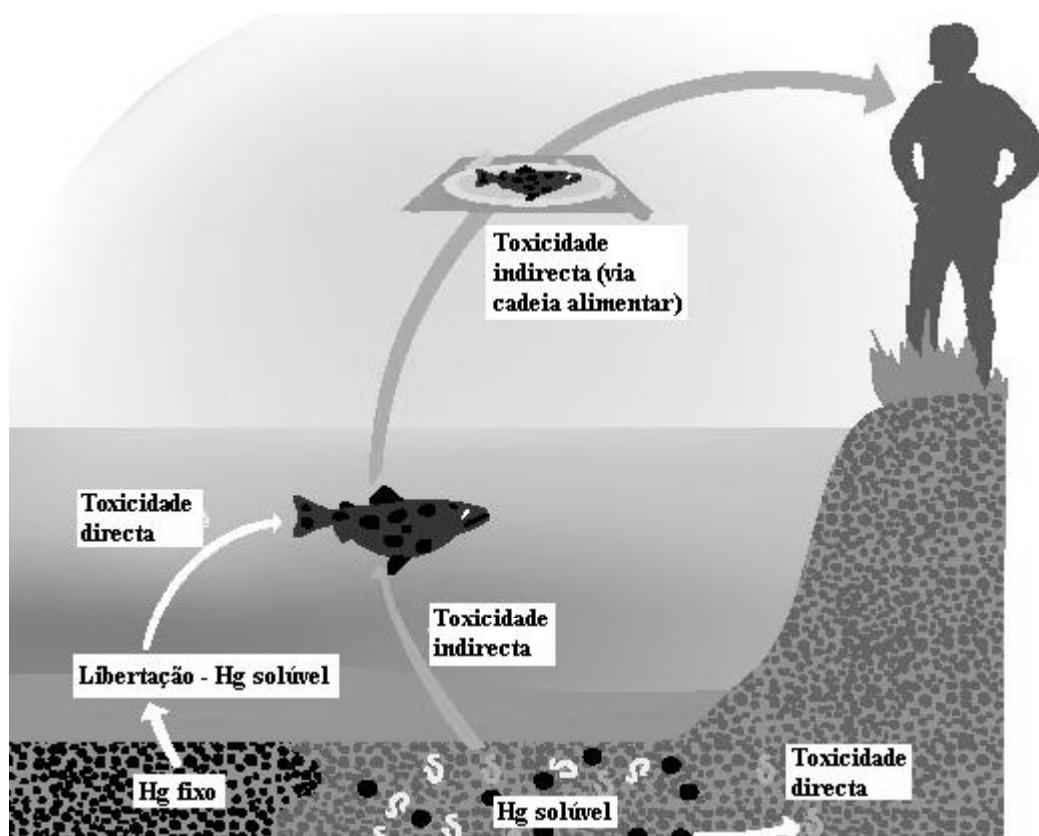


Figura 4.4 – Bioacumulação de mercúrio ao longo da cadeia trófica/alimentar

(adaptado de AAF, 2002)

Como foi referido, o mercúrio, presente nos sedimentos, manifesta a sua toxicidade de uma forma directa ao ser incorporado nos tecidos dos organismos presentes nesses sedimentos.

Estes organismos que irão incorporar o mercúrio podem servir de alimento para organismos superiores (como por exemplo os peixes), os quais, mais tarde, servirão de alimento ao Homem. A intoxicação pode, porém, efectuar-se de forma mais directa. O mercúrio presente nos sedimentos pode ser solubilizado e tornar-se disponível para os peixes sendo transferido destes para o Homem.

O exemplo aqui apresentado constitui apenas uma das formas de se concretizar a acumulação de metais pesados nos organismos vivos. Nos sistemas terrestres é, igualmente, fácil descrever formas de bioacumulação, desde os produtores primários até ao topo da cadeia trófica. Poderá perguntar-se se alguém monitoriza a qualidade dos pastos e da ração, que servem de alimento aos animais que terminarão no nosso prato, e como o efectuam.

Os efeitos de cada metal, em solução, são determinados pela sua concentração total e pela especiação a que se encontra submetido. As condições geoquímicas, bastante variáveis na natureza, determinarão a especiação do elemento em causa e, deste modo, qual o impacte biológico, exercido sobre os organismos, através da sua assimilação. Daí resulta, ou não, a eventual tradução em fenómenos de toxicidade em relação a estes (Luoma, 1995).

Os mecanismos, através dos quais a geoquímica afecta a biodisponibilidade dos metais a partir dos sedimentos, não se encontra tão bem estudado como a biodisponibilidade dos metais em solução. No entanto, segundo Luoma (1995), a concentração de metais nos sedimentos, poderá ser influenciada pela variação da textura dos sedimentos, pela sua composição, pelas reacções de oxidação/redução determinadas pelos mecanismos de absorção/desabsorção, e pela dispersão e transporte físico dos metais. A combinação destes factores traduzir-se-á, como consequência, na flutuação da concentração do metal nos sedimentos, com a concomitante alteração na sua solubilização e, em resultado desses processos, na sua biodisponibilidade para com os organismos em causa.

No Quadro 4.3 sumarizam-se alguns dos efeitos desencadeados por alguns metais pesados no Homem, quando ingeridos na água de consumo humano.

Quadro 4.3 – Metais pesados e alguns efeitos potenciais no Homem, quando se encontram presentes na água destinada ao consumo humano.

Elemento	Efeitos potenciais no Homem	Fontes de contaminação
Arsénio	Lesões na pele, problemas no sistema circulatório, possível aumento de cancro, teratogénico	Erosão de depósitos naturais, escorrências de resíduos de produção de vidro e produtos electrónicos, munições, pesticidas, combustão de carvão, tintas, conservantes da madeira
Cádmio	Supostamente carcinogénico, lesões no fígado	Combustão de carvão, corrosão de tubos galvanizados, erosão de depósitos naturais, descarga de refinarias, baterias Ni-Cd, incineração de resíduos, fertilizantes
Crómio	Alguns compostos, no estado de oxidação Cr(+6) são carcinogénicos, provocando dermatite alérgica	Descargas da indústria do aço e da indústria de pasta de papel, erosão de depósitos naturais, indústria química, incineração de resíduos, electrometalurgia, lamas de ETAR's.
Cobre	Exposição por períodos curtos conduz a perturbações gastro-intestinais Exposição por períodos longos provoca lesões no fígado e/ou rins	Corrosão de sistemas domésticos de abastecimento de água, escorrências de depósitos naturais, pesticidas, lamas de ETAR's, agricultura, indústria de plásticos
Chumbo	Em crianças ou jovens induz atrasos no desenvolvimento físico e mental, com dificuldade de aprendizagem ou atenção. Em adultos provocam problemas nos rins e pressão arterial elevada.	Corrosão de sistemas domésticos de abastecimento de água, escorrências de depósitos naturais, baterias, pigmentos, estabilizadores de plásticos, lamas de ETAR's, combustão de carvão, incineração de resíduos
Ferro	Essencial para todos os organismos	Indústria do ferro e aço, pigmentos, construção civil, lamas de ETAR's
Estanho	As formas inorgânicas são, aparentemente, não tóxicas, alguns compostos organo-estanosos são considerados disruptores endócrinos	Ligas metálicas, pesticidas, amálgamas dentárias, lamas de ETAR's, incineração de resíduos, combustão de carvão e madeira
Níquel	Essencial para alguns organismos, sendo os compostos de Ni(+2) relativamente não tóxicos; outros são muito tóxicos e/ou carcinogénicos, provocando alergias	Pigmentos, baterias, catalisadores, ligas metálicas
Zinco	Essencial para todos os organismos, não sendo considerado carcinogénico, a apresentar baixa toxicidade	Galvanoplastia, ligas de indústria da borracha, pigmentos, tintas, vidro, plásticos, baterias, pesticidas, indústria farmacêutica, lamas de ETAR's
Mercúrio (formas inorgânicas)	Muito tóxico, teratogénico, lesões nos rins	Erosão de depósitos naturais, descarga de refinarias e de outras indústrias, escorrências de aterros, lâmpadas, produção de soda cáustica, impregnação em madeira, detonadores

Fonte: portal da Agência de Protecção Ambiental dos EUA e Chemical elements in the environment (Reinman e Caritat, 1998)

4.2.3 MOBILIDADE/DISPERSÃO DOS METAIS PESADOS

A estratégia a desenvolver para uma gestão adequada de resíduos, envolve um conjunto de medidas que procuram minorar as perdas verificadas, em relação ao ambiente. Esta minoração assume especial importância, por vários motivos: a) a redução da emissão de um elemento/composto para o ambiente, permite, em teoria, a sua reutilização; e b) nalguns casos, a perda de material traduz-se em poluição e na dispersão de poluentes.

A dispersão de metais pesados é um dos problemas mais graves, que é necessário ter em consideração na gestão de LRU's, independentemente do destino de valorização que lhes for aplicado (incineração ou utilização para fins agrícolas). A incineração emite materiais, na fase gasosa e na forma particulada. O uso, para fins agrícolas, conduz à aplicação directa de metais no solo. Devido à mobilidade destes metais, daí decorrerão, naturalmente, fenómenos de dispersão pelos diversos compartimentos do ambiente.

De um modo esquemático e não exaustivo, procura representar-se na Figura 4.5, algumas das interacções e a mobilidade de um dado poluente, através dos compartimentos ambientais e dos organismos.

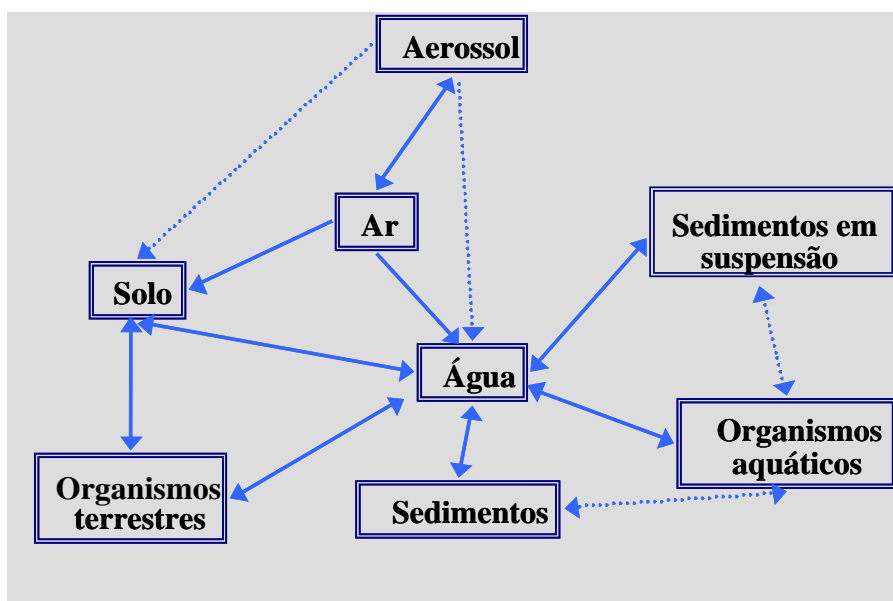


Figura 4.5 – Dispersão e mobilidade de um poluente pelos diversos compartimentos ambientais

No que diz respeito às emissões atmosféricas de metais pesados, em especial aquelas que são relativas ao âmbito deste trabalho, a Comissão Europeia tem demonstrado a sua preocupação através da sua regulamentação legal. A Directiva n.º 2000/76, tendo em conta o Protocolo relativo a metais pesados (assinado, em 1998, pela Comunidade, no âmbito da Convenção sobre a Poluição Atmosférica Trans-Fronteiriça a Longa Distância), proposto pela UN-ECE, impôs limites de emissão, em particular de metais pesados. O texto deste acordo confere especial importância ao chumbo, cádmio e mercúrio e respectivos compostos.

No Anexo III deste Protocolo são propostos, aliás, algumas medidas para minimizar a emissão destes metais. As medidas indicadas passam pela adopção das melhores técnicas disponíveis, visando controlar as emissões a partir da fonte.

5 A LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS

5.1 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

As cinzas geradas pela combustão de LRU's podem ser sujeitas a diversas metodologias de caracterização analítica. Uma dessas caracterizações, que se pode considerar fundamental, é o comportamento das cinzas quando em contacto com um agente lixiviante, em condições controladas e normalizadas. Este contacto com o agente lixiviante, tecnicamente denominado lixiviação, permite determinar a fracção que é mobilizável, naquelas condições de lixiviação. Este processo, que ocorre, igualmente, de forma semelhante no ambiente, pretende, de alguma forma, traduzir o comportamento do resíduo, caso seja depositado no ecossistema, ou com ele esteja em contacto.

O factor da lixiabilidade do resíduo é um dos parâmetros fundamentais na definição, concepção e classificação dos aterros. Segundo a Directiva nº. 1999/31/CE e a Decisão do Conselho nº. 2003/33/CE, documentos já analisados anteriormente, os aterros são definidos de acordo com o tipo de resíduo que neles será depositado. É, nessa perspectiva, possível classificar os aterros em aterros para resíduos perigosos, aterros para resíduos não perigosos e aterros para resíduos inertes.

É possível, paralelamente àquele critério de classificação definido naqueles documentos legais, classificar os resíduos de acordo com os resultados físico-químicos e/ou ecotoxicológicos obtidos no ensaio de lixiviação.

Encontram-se já desenvolvidas algumas metodologias de lixiviação, tendo nos últimos anos, sido idealizados e concebidos vários métodos diferentes. Sistematizam-se, na Figura 5.1, as várias metodologias existentes.

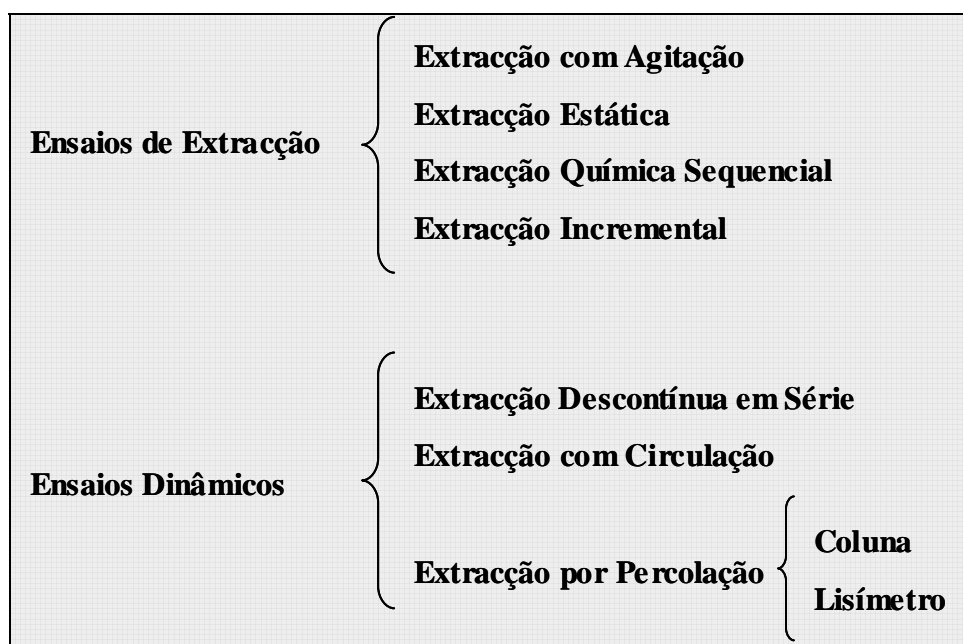


Figura 5.1 – Tipos de ensaios de lixiviação

(adaptado de Lopes, 2002)

A decisão quanto ao tipo sobre de ensaio de lixiviação a utilizar, depende, por um lado, de um conjunto de critérios bem definidos e, por outro lado, de outras condições de carácter “não científico”. Se se tiver em consideração os critérios científicos, as características dos resíduos, isto é, as suas dimensões e permeabilidade, assim como o objectivo do estudo, deverão ser os aspectos a ter em consideração (Lopes, 2002).

Existem, contudo, outros factores, de ordem prática, que determinam, muitas vezes, o tipo de ensaio de lixiviação usado. O tempo que se dispõe, a quantidade de resíduo disponível, as condições laboratoriais existentes e questões financeiras, são causas “não científicas” que poderão influenciar a escolha do tipo de ensaio de lixiviação aplicado. Estes últimos factores podem conduzir à escolha de um “mal menor”, em detrimento do óptimo.

Os resíduos com características granulares podem ser caracterizados através de ensaios de extração com agitação (EA). Os ensaios mais difundidos são o método TCLP (1311 da APA dos EUA), o método francês da AFNOR (NF X31-210), o método alemão DIN 38414-S4 e o método holandês “Total Availability for Leaching” (NEN 7341). A nível europeu existe a norma EN 12457 (Lopes, 2002).

Como já foi referido, diferentes condições de ensaio conduzem a resultados, igualmente, distintos. Uma dessas condições, a fixar nos ensaios de lixiviação é o pH do agente lixiviante. Saliente-se que o método TCLP prevê condições de extracção com pH ácido, na ordem de 4. Este valor de pH conduz a condições de solubilidade específicas, em particular quanto aos metais pesados, uma vez que estes elementos são extractáveis em concentrações superiores às que se verificam num ensaio no qual as condições de pH do agente lixiviante rondam a neutralidade, como sucede nos restantes métodos indicados.

Face aos problemas resultantes da necessidade da definição de parâmetros essenciais, da normalização de metodologias e da interpretação de resultados, foi organizada uma rede temática – “Network for the Harmonization of Leaching/Extraction Tests” - com o objectivo de ultrapassar estas limitações. A principal conclusão, que resultou dos trabalhos desta rede, foi a de que um ensaio de lixiviação é, por si só, insuficiente para dele se poder deduzir qual o comportamento expectável de um determinado resíduo no ambiente.

Segundo esta rede temática, a avaliação do potencial de lixiviação deverá incluir os seguintes pontos:

- Composição total: definição da totalidade da composição do resíduo;
- Composição do lixiviado: determinação da fracção extraível no ensaio de lixiviação;
- Disponibilidade dos elementos: em inglês “availability”, ou fracção disponível;
- Influência do potencial redox e do pH na lixiviação;
- Capacidade de neutralização ácida (CNA);
- Papel da relação L/S, ou do tempo, na lixiviação de constituintes, mais relevantes do ponto de vista ambiental.

Tal como foi anteriormente referido, o nível de perigosidade de um resíduo não pode ser unicamente determinada pelo teor de metais pesados presentes. Os parâmetros físico-químicos usualmente determinados, não reflectem a totalidade dos elementos potencialmente perigosos para os organismos vivos, pelo que se julga que é necessário recorrer a parâmetros biológicos, através de ensaios ecotoxicológicos, para se determinar o perigo efectivo representado por um dado lixiviado.

5.2 MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO

5.2.1 O SISTEMA DE LIXIVIAÇÃO

A lixiviação de resíduos de incineração representa um sistema extremamente complexo, que relaciona a fase sólida, o agente lixiviante e o soluto. De facto, um cenário típico de lixiviação envolve uma fase sólida, que contém múltiplas fases minerais e amorfas, as quais apresentam solubilidades distintas. A componente lixiviado, que se encontra em equilíbrio com estas fases, pode conter uma diversidade de constituintes dissolvidos ou em solução coloidal, que interactivam entre si. O comportamento deste sistema de lixiviação depende de um conjunto de variáveis. Estas variáveis são, essencialmente, o pH, o pE, a razão líquido-sólido, a temperatura e o agente lixiviante, apresentados por esse sistema de lixiviação.

Um sistema de lixiviação pode-se descrever do modo apresentado na Figura 5.2. É possível verificar-se um inter-relacionamento entre a fase sólida, o agente lixiviante e o soluto. As componentes que conduzem à inter-acção entre estes elementos são a meteorização, a sorção, a dissolução e a precipitação.

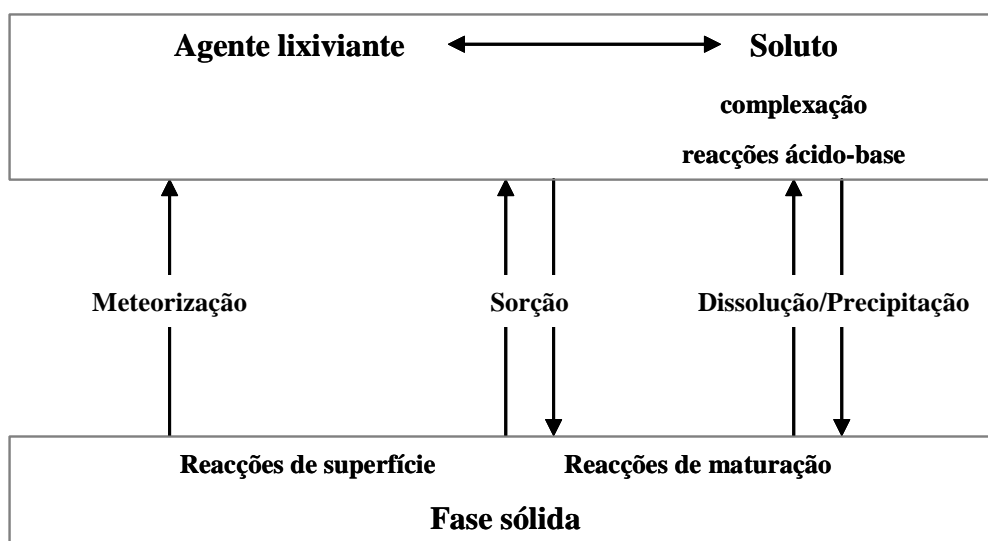


Figura 5.2 – Sistema de lixiviação

(adaptado de Chandler *et al.* 1997)

Se se pretender avaliar as possíveis relações existentes ao nível da partícula, do composto, ou do elemento, a Figura 5.3 procura evidenciar as interacções que existem, ou que podem existir, em sistemas de lixiviação.

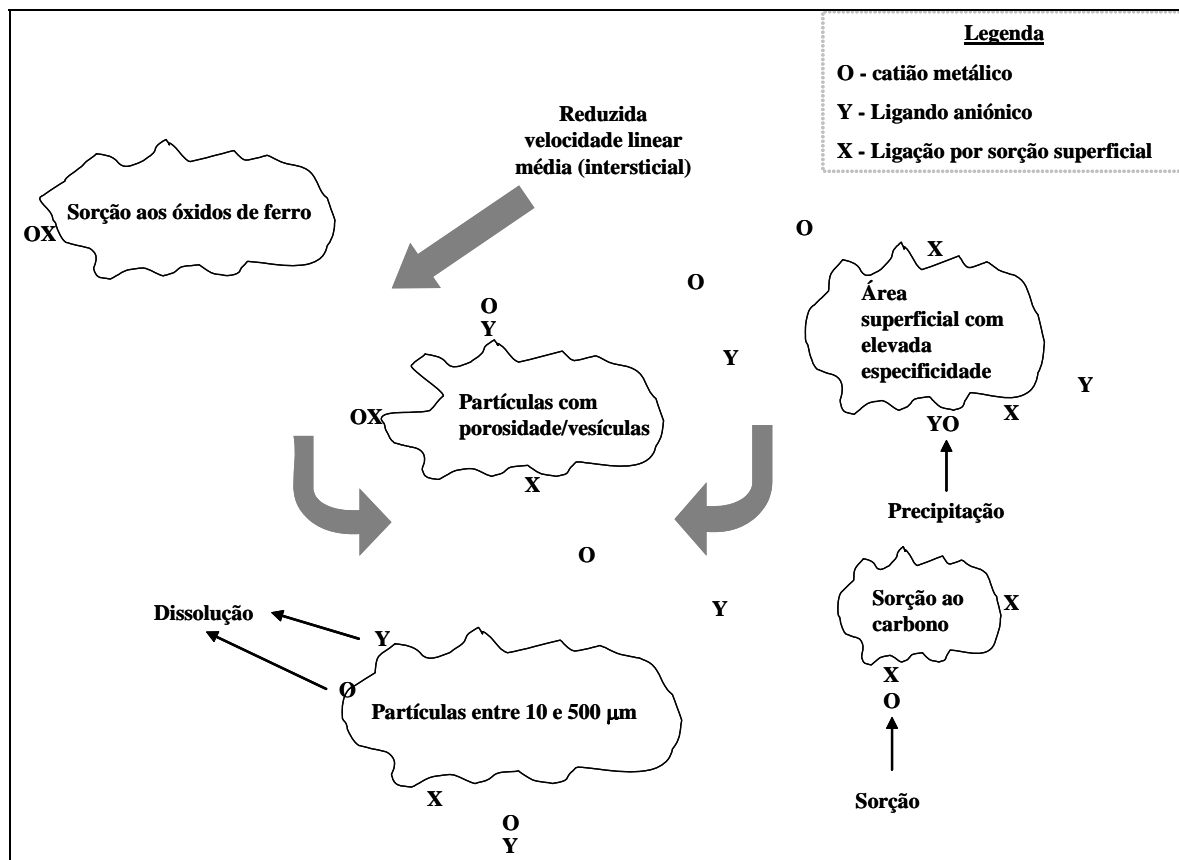


Figura 5.3 – Esquema de um sistema de lixiviação heterogêneo complexo

(adaptado de Chandler *et al.*, 1997)

Tal como é descrito na Figura 5.3, a componente do sistema fase sólida é, estrutural e mineralogicamente, um sistema complexo. As reacções base, tais como as reacções ácido-base e as reacções redox, são reguladas por um conjunto de reacções de equilíbrio interactivas, que são, do ponto de vista cinético, dissimilares. Os fenómenos de precipitação, de dissolução e de sorção são, igualmente, sujeitos à regulação cinética e interactiva. Os mecanismos de cinética e de transferência de massa, podem impedir ou atrasar a obtenção do equilíbrio do sistema.

A porosidade interna representa a “via de circulação” para as partículas e possibilita a ocorrência de mecanismos de reacções internas, podendo ser considerada como uma forma de resistência à difusão, tal como verificado por Hage e Mulder (2004)

5.2.2 FACTORES QUE AFECTAM A SOLUBILIDADE DOS COMPOSTOS

A presença em solução de um determinado elemento (ou composto) depende, naturalmente, da presença deste mesmo elemento na fase sólida. A partir desta, este elemento libertar-se-á, de um modo mais ou menos fácil e mais ou menos intenso, para a fase aquosa. A emissão para a fase aquosa depende de um conjunto de factores, mas depende, em grande medida, da sua solubilidade.

Por solubilidade entende-se "a quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida numa certa quantidade de solvente, a uma dada temperatura". Os compostos iónicos classificam-se em "solúveis", "pouco solúveis" e "insolúveis". (Chang, 1994)

A capacidade de dissolução de uma substância a partir de um sólido depende do tipo de ligações existentes entre eles: ligações metálicas, iónicas, covalentes, ou outras.

Segundo Stumm e Morgan (1996), os sais, tais como o cloreto de sódio, de potássio e de cálcio, por possuírem ligações iónicas, apresentam uma capacidade de dissolução mais rápida que os óxidos. Esta condição justificará o facto de, nos ensaios de lixiviação, os cloretos e os catiões atrás mencionados, serem alguns dos elementos que mais facilmente se solubilizam e se detectam logo nas primeiras fases dos ensaios de lixiviação.

A existência de processos de carbonatação, devido à absorção de CO_2 , conduz, naturalmente, à formação de carbonatos. Estes são, como se pode observar pelos dados apresentados no Quadro 5.1, uma forma de gerar a insolubilização, por precipitação, de certos metais pesados.

De um modo simplificado, pode-se afirmar que a dissolução de sais, é globalmente regida pelas respectivas constantes de equilíbrio. Admitindo alguns pressupostos, a dissolução de um sal será, por um lado, função da constante dos produtos de solubilidade, mas também, do grau de hidrólise da espécie química presente, que será função do pH do meio e dos mecanismos de formação de vários complexos.

No Quadro 5.1 apresenta-se a concentração máxima de metais, em equilíbrio, em relação a alguns aniões mais comuns.

Quadro 5.1 – Concentração máxima de metais em equilíbrio, com os aniões mais comuns

Catião (mol/l)	Anião/Potencial redox					
	OH ⁻ (1)	CO ₃ ²⁻ (2)	SO ₄ ²⁻ (3)	Cl ⁻ (4)	Eh (5)	S ²⁻ (6)
Cu	10 ^{-4,3}	10 ^{-5,0}	>1	>1	10 ^{-1,3}	10 ^{-14,3}
Ag	>1	>1	>1	10 ^{-6,7}	10 ^{-8,5}	10 ^{-15,0}
Hg	10 ^{-6,8}	10 ^{-6,8}	10 ^{-3,9}	10 ^{-9,5}	10 ^{-16,3}	10 ^{-33,3}
Pb	>1	10 ^{-5,4}	10 ^{-5,8}	>1	>1	10 ^{-7,5}
Zn	0,2	10 ^{-3,3}	>1	>1	>1	10 ^{-4,7}
Cd	>1	10 ^{-6,0}	>1	>1	>1	10 ^{-7,0}
Sn	10 ^{-7,8}	10 ^{-7,8}	>1	>1	>1	10 ^{-5,9}
Ni	0,2	0,2	>1	>1	>1	10 ^{-6,6}
Co	>1	10 ^{-3,3}	>1	>1	>1	10 ^{-5,6}
Mn	10 ^{-6,0}	10 ^{-6,0}	>1	>1	>1	>1
Fe	10 ⁻¹³	10 ⁻¹³	>1	>1	>1	>1

(1): A actividade do OH⁻ é de 10⁻⁸ M, a pH = 6 e Eh = 0,7 volt; (2): O teor total de carbonatos dissolvidos é de 1 mM, a pH = 6, Eh = 0,7 volt, a actividade, nestas condições, de CO₃²⁻ é de 10^{-7,7} M; (3): a actividade de SO₄²⁻ é de 0,01 M, Eh = 0,7 volt, pH suficientemente baixo para impedir a hidrólise; (4): A actividade de Cl⁻ é de 1 mM, Eh = 0,7 volt, pH suficientemente baixo para impedir a hidrólise; (5) Eh = 0,3 volt, pH suficientemente baixo para impedir a hidrólise (esta coluna relaciona a actividade dos catiões na sua forma nativa); (6): A actividade de S²⁻ é de 10⁻²⁰ M. Valores obtidos a 25°C

(Fonte: Portal da California State Polytechnic University - Geological Sciences Department e indicação, por correio electrónico, do Professor David Jessey das condições experimentais dos diversos ensaios)

Como é visível pelos dados apresentados no Quadro 5.1, e de acordo com Chang (1994), os catiões, essencialmente os metais pesados, apresentam solubilidades distintas entre si. As principais conclusões que se podem retirar deste Quadro, atendendo às condições subjacentes aos ensaios que conduziram aos resultados descritos, são, portanto, as seguintes:

- Os hidróxidos de ferro e manganésio são muitíssimo pouco solúveis, apresentando uma tendência natural para precipitarem. O mercúrio e o estanho apresentam, igualmente, uma tendência para precipitar, sob esta forma, mas numa proporção menor;
- A prata precipita sob a forma de cloreto, ou na sua forma nativa;
- O mercúrio precipita na forma nativa, ou como cloreto, ou como óxido;
- O chumbo forma carbonatos e sulfatos, com solubilidade muito reduzida;
- O cádmio, ao precipitar, forma carbonatos;

- O cobre precipita como carbonato, em condições ácidas oxidantes, ou, como óxido ou na sua forma nativa, sob condições menos oxidantes;
- O zinco o níquel e o cobalto são considerados metais muito solúveis;
- Todos os metais alcalinos são solúveis;
- Todos os compostos de amónio (NH_4^+) são solúveis;
- Todos os compostos contendo nitrato (NO_3^-), clorato (ClO_3^-) e perclorato (ClO_4^-) são solúveis;
- A maioria dos hidróxidos (OH^-) é muito pouco solúvel. As exceções são os hidróxidos de metais alcalinos e o hidróxido de bário. O hidróxido de cálcio é pouco solúvel;
- A maioria dos compostos contendo iões cloreto (Cl^-), iões brometo (Br^-) ou iões iodeto (I^-) são solúveis. As exceções são os compostos contendo Ag^+ e Hg^{2+} ;
- Todos os carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}) e sulfitos (S^{2-}) são muito pouco solúveis. As exceções são os compostos de amónio e de metais alcalinos;
- A maioria dos sulfatos (SO_4^{2-}) é solúvel. O sulfato de cálcio (CaSO_4) e o sulfato de prata (AgSO_4) são pouco solúveis. O sulfato de bário (BaSO_4), o sulfato de mercúrio (II) (HgSO_4) e o sulfato de chumbo (PbSO_4) são muito pouco solúveis.

Nas cinzas e nas LRU's, encontram-se compostos muito diversificados. É possível encontrar componentes muito pouco solúveis, tais como silicatos e alguns óxidos, mas outros elementos facilmente solúveis, tais como os cloretos, alguns carbonatos, sulfatos, hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos e matéria orgânica. (Lopes, 2002)

5.2.2.1 INFLUÊNCIA DO pH NA DISSOLUÇÃO

O pH é um parâmetro fundamental, no que diz respeito ao controlo da solubilidade dos elementos ou compostos químicos.

Muitos sólidos apresentam um acentuado aumento da solubilidade quer para valores de pH elevados quer reduzidos, apresentando um mínimo de solubilidade para valores de pH próximos da neutralidade. Existem, no entanto, alguns materiais que apresentam, pelo

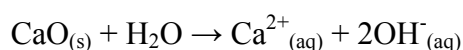
contrário, valores de solubilidade máximos na gama de pH próximo na neutralidade. O valor de pH do sistema de lixiviação, antes do início da lixiviação, é denominado como pH inicial do lixiviante. O valor de pH do lixiviado em equilíbrio é regulado, essencialmente, pela dissolução dos componentes facilmente solúveis presentes na fase sólida.

A diferença entre os valores do pH inicial e de equilíbrio, costuma, frequentemente, divergir consideravelmente. Esta discrepância será tanto mais acentuada quanto menor for a relação L/S, facto que será indicador do domínio da fase sólida na definição do valor de pH.

Em condições de razão L/S elevadas, a componente fase líquida passará a controlar, mais significativamente, as condições de equilíbrio, o que terá como consequência a ocorrência de uma menor diferença entre os valores de pH iniciais e finais (de equilíbrio).

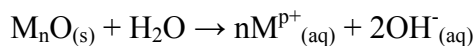
O pH influencia, igualmente, as condições redox, a complexação e a sorção. As reacções de carbonatação, devidas ao CO₂ introduzido a partir do contacto do ar, e as reacções de oxidação, por introdução de oxigénio atmosférico, podem afectar o valor de pH em sistemas expostos ao ar. (Chandler *et al.*, 1997)

Os metais alcalinos (sódio e potássio), e os metais alcalino-terrosos (cálcio e magnésio), quando na forma de óxidos, são rapidamente hidrolizados. A reacção de hidrólise do óxido de cálcio, apresentada a título de exemplo, pode ser representada pela seguinte equação (Chang, 1994):



Esta reacção pode justificar o elevado valor de pH apresentado por algumas cinzas. Por cada mole de óxido de cálcio, geram-se duas moles de hidróxido.

A expressão que reflecte as reacções de hidrólise para estes quatro elementos pode ser representada, portanto, pela seguinte equação geral:



(com $p = 1$ para os metais alcalinos e $p = 2$ para os metais alcalino-terrosos)

No caso dos metais pesados, a situação é distinta da verificada destes elementos e distinta entre si. Para valores de pH na ordem de grandeza do valor de pH das cinzas (entre 9 e 12,5), uma parte considerável dos metais é muito pouco solúvel. No entanto, alguns outros apresentam uma maior solubilidade. No grupo destes últimos, destacam-se, entre os relativamente solúveis, os cromatos, os vanadatos e os molibdatos.

Os metais que apresentam comportamento anfotérico, poderão ser mais facilmente lixiviáveis. O chumbo, o zinco e o alumínio, são alguns dos elementos em que tal fenómeno se observa.

5.2.2.2 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES REDOX NA DISSOLUÇÃO

A presença ou ausência de oxigénio, tal como a presença ou ausência de espécies minerais oxidadas ou reduzidas, podem determinar a estabilidade dos sólidos presentes. Em condições oxidantes, a formação de óxidos metálicos constitui uma forma passível de imobilizar esses metais. Em condições redutoras, os sulfuretos metálicos representam a forma de imobilização mais comum. A degradação biológica dos constituintes orgânicos depende, por sua vez, das condições redox verificadas no meio receptor. Alguns compostos são apenas degradados em condições oxidantes, outros apenas em condições redutoras, enquanto que outros são degradados em qualquer condição (Chandler *et al.*, 1997).

5.2.2.3 INFLUÊNCIA DA SORÇÃO NA LIXIVIAÇÃO

Por sorção designa-se o conjunto das reacções de adsorção, de desorção, de absorção, de troca iónica e de complexação superficial. Estes tipos de reacções, que são reversíveis, determinam a formação de ligações que vão desde as relativamente fracas até às relativamente fortes. Uma parte considerável das fases sólidas que ocorrem, quer em solos quer em resíduos, apresentam

um comportamento de sorção acentuado, o que lhes confere uma capacidade de imobilização, dos constituintes dissolvidos, na sua superfície sólida. (Chandler *et al.*, 1997)

Os constituintes presentes na fase solúvel ligam-se, frequentemente, com os constituintes presentes na fase sólida, formando complexos (que podem ser orgânicos ou inorgânicos) os quais permanecem em solução no estado solúvel. Este fenómeno, regulado pelas constantes de equilíbrio da reacção, que depende do pH do sistema, pode aumentar a massa do soluto presente em solução, promovendo, deste modo, a sua solubilização. Isto sucede porque, quando na forma complexada, o soluto não se encontra disponível para participar na dissolução de equilíbrio. Deste modo, o material sólido libertará o soluto que se encontra complexado, de modo a ser possível atingir o equilíbrio da solução (Chandler *et al.*, 1997).

A complexação é, tal como outros mecanismos anteriormente indicados, uma forma de reduzir a actividade de alguns iões. A existência deste processo limita a participação dos iões nos equilíbrios químicos de solubilização/precipitação. A presença de alguns compostos, como o hidróxido, o carbonato, o fosfato, o sulfato, o cloreto, o cianeto, ou o sulfureto, ou compostos orgânicos, como o acetato, o citrato, ou alguns grupos funcionais, tais como carboxílicos, fenólicos ou substâncias orgânicas complexas, que podem conduzir à formação de complexos com diversos catiões. Estas reacções são reguladas, tal como se verifica na maioria das reacções, por equilíbrios químicos e estes encontram-se dependentes das condições do pH e de potenciais redox do meio aquoso (Lopes, 2002).

Pode-se afirmar, de acordo com o que tem sido verificado em vários estudos, que os mecanismos de adsorção podem desempenhar um papel de extrema relevância na captura de metais pesados, na superfície das partículas de cinzas volantes (Åmand *et al.*, 2001).

Segundo Lopes (2002), os mecanismos de adsorção representam uma forma de remoção de diversos metais pesados, tais como o manganésio, o zinco, o cobalto, o níquel, o cádmio, o crómio, e o cobre. Este fenómeno apresenta, no entanto, diferenças significativas, de acordo com o pH do meio. A “eficiência” deste processo é aumentada, de um modo mais significativo, quando se verificam variações do valor de pH entre três e seis.

Aquando da lixiviação de cinzas, o processo de adsorção poderá ocorrer devido à presença de compostos com carácter adsorvente. De entre estes destacam-se os carbonatos, os óxidos de silício, de ferro e de alumínio, os oxihidróxidos de ferro, de alumínio e manganésio, de argilas e alguns compostos carbonados, que apresentam uma actividade semelhante à do carvão activado. A retenção/imobilização dos catiões e aniões é devida ao carácter anfotérico dos óxidos e oxihidróxidos (Hansen, 2000).

A redução da concentração do zinco pode ser explicada, em geral, pela disponibilidade das fases sólidas deste elemento, tais como os hidratos de cálcio – zinco – sílica, ou pela adsorção verificada nas superfícies de óxidos hidratadas. Os hidratos de cálcio – zinco – sílica podem precipitar, numa gama de pH acima de nove (Reich *et al.*, 2002).

O mecanismo dos processos de adsorção envolve reacções entre os grupos hidroxilados existentes na superfície dos sólidos e o metal. Esta substituição implica a libertação de um hidrogenião da superfície do sólido, processo este que é regulado pelo pH.

Segundo Stumm e Morgan (1996), pode-se definir uma ordem na estabilidade na adsorção de metais. A sequência que se verifica quanto à estabilidade dos metais pode definir-se do seguinte modo:



5.2.2.4 INFLUÊNCIA DOS COLÓIDES NA LIXIVIAÇÃO

O termo colóide define o conjunto de partículas microscópicas (diâmetro inferior entre 1 a 10 nm até ao diâmetro de 10 µm), inorgânicas ou orgânicas, em suspensão na solução (Stumm, 1992).

Os colóides podem considerar-se como uma fase distinta num sistema de lixiviação e, devido à relação relativamente elevada, área superficial/unidade de massa que apresentam, a relação capacidade de sorção/capacidade de complexação da fracção coloidal, é, em muitos casos, superior à verificada na fase sólida.

A presença de colóides pode afectar a lixiviação e transporte, de um composto, do seguinte modo:

- A ligação soluto/colóide pode aumentar a concentração do soluto em solução, pelo mecanismo apresentado aquando da descrição da complexação;
- Os colóides em solução podem ser transportados pela água intersticial;
- O transporte de solutos não é apenas regulado pela dissolução dos compostos a partir da fase sólida, mas, também, através dos processos que regulam a estabilidade e propriedades de transporte dos colóides.

5.2.2.5 INFLUÊNCIA DOS MICRORGANISMOS NA LIXIVIAÇÃO

Os microrganismos podem influenciar os constituintes orgânicos e as condições redox do meio. Dependendo das condições do ensaio e da biodegradabilidade dos compostos presentes, esses microrganismos poderão reduzir a fracção orgânica. Os ensaios sobre a importância da capacidade de degradação dos compostos que constituem os lixiviados, não se encontram, ainda, completamente estudados (Lapa, 2004). Este constitui um domínio científico que se encontra em desenvolvimento.

5.2.2.6 INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE CARBONATAÇÃO

A introdução de carbono inorgânico, presente em solução aquosa, proveniente do contacto da massa de água, com o ar, faz-se, nos sistemas naturais, de acordo com algumas das características do meio receptor, nomeadamente, do volume da massa de água e das características do solo envolvente à massa de água e aos sedimentos. Apesar de nos ensaios de

lixiviação as características envolvidas não serem idênticas às que se verificam nos sistemas naturais, elas apresentam, contudo, semelhanças quanto às reacções que conduzem à carbonatação.

A introdução de carbono inorgânico, a partir do CO₂ atmosférico, será tanto mais significativa quanto mais prolongado for o tempo de contacto do lixiviado ou do material a analisar, com o ar.

1) *Dissolução do CO₂*



2) *Hidratação do CO₂*



3) *Dissociação do ácido carbónico, com formação do ião bicarbonato e de hidrogenião; e 4) Dissociação do ião bicarbonato com formação do ião carbonato e de hidrogenião*



5) *Dissociação do ião bicarbonato; e 6) dissociação do ião carbonato*



O resultado final, decorrente do somatório das reacções (3) e (4), com as reacções (5) e (6), segundo Wetzel (1993), traduz-se na formação de uma solução ligeiramente alcalina. Isto sucede porque a constante de dissociação do ião bicarbonato (5) e do ião carbonato (6), com

formação de hidróxido, é superior à constante de dissociação do ácido carbónico (3) e do ião bicarbonato (4), com formação de hidrogenião.

A hidratação do CO₂ dissolvido (reacção 2), faz-se segundo uma reacção lenta (semi-vida de, cerca de quinze segundos). Esta reacção é predominante a pH 8 ou inferior, e com uma concentração de equilíbrio de H₂CO₃, de cerca de 1/400 da concentração do CO₂ não hidratado. Para valores de pH superiores a 10, a reacção dominante é a que envolve o CO₂ e o hidróxido, com formação de ião bicarbonato (7):

7) *Reacção entre o dióxido de carbono e o hidróxido*



Em escórias, sob a forma de material sólido portanto, a carbonatação envolve a absorção de CO₂, atmosférico ou proveniente da degradação biológica da matéria orgânica existente no material. As escórias apresentam carácter alcalino, na maior parte dos casos. Este processo de carbonatação conduz à diminuição do valor de pH e, devido a esta redução, à precipitação da calcite (CaCO₃), até se atingir o equilíbrio *material-CO₂ atmosférico*. Durante a carbonatação das escórias, pode ocorrer, também, a precipitação de hidróxido de alumínio (Al(OH)₃)_(s) e de aluminosilicatos amorfos (Meima *et al.*, 2002).

Meima *et al.* (2002) estudaram o processo de carbonatação, em escórias provenientes de um incinerador de resíduos sólidos municipais, com o objectivo de determinar a influência da exposição ao ar deste material. Foram identificados, por estes autores, dois aspectos importantes relativos aos processos de carbonatação. O carácter ligeiramente alcalino das escórias é alterado, conduzindo à neutralização do pH. O segundo aspecto relevante diz respeito à imobilização de alguns elementos vestigiais, entre os quais se destacam os metais pesados, por sorção pelos novos minerais, entretanto, formados.

Meima *et al.* (2002) quantificaram o efeito da carbonatação sobre os lixiviados produzidos a partir das escórias. O pH inicial, da ordem de 10,6, foi sendo progressivamente reduzido pelo efeito da carbonatação. Efectuaram medições ao serem atingidos os valores de pH de 9,5, 9,1 e 8,2. Os parâmetros analisados foram, para além do pH, o Al, o Ca, o S, o Si, o carbono

orgânico dissolvido (COD), o Cu e o Mo. A redução por precipitação daqueles parâmetros, por redução do pH de 10,6 até ao valor de 8,2, obedeceu à seguinte ordem (os valores entre parêntesis representam a redução verificada dos valores iniciais, em %):

$$\text{Al (94,7)} > \text{Cu (59,1)} > \text{Si (10,9)} > \text{COD (8,1)} > \text{Ca (3,8)} > \text{S (2,8)} > \text{Mo (1,2)}$$

A redução do alumínio, por exemplo, pode explicar-se pela formação de aluminossilicatos e de hidróxidos daquele elemento.

Ecke (2003) estudou, à escala laboratorial, o efeito da carbonatação na sequestração de metais, em cinzas volantes. Os resultados seriam representativos do sistema de controlo de gases, por via seca e semi-seca, de uma incineradora de RSU's. Neste estudo, este autor avaliou a influência de quatro factores que poderão influenciar a carbonatação: 1) a concentração de CO₂ na fase gasosa; 2) a adição de água; 3) a temperatura; e 4) o tempo de reacção.

Segundo este estudo, realizado por Ecke (2003), estes factores influenciaram de forma distinta a carbonatação. A concentração de CO₂ na fase gasosa foi o factor que mais influenciou a carbonatação. Os restantes factores apresentaram a seguinte importância relativa, por ordem decrescente de influência: tempo de reacção, temperatura e adição de água.

Os ensaios realizados por Ecke (2003), demonstraram que, através da carbonatação, a mobilidade do chumbo e zinco foi reduzida em, cerca de, duas ordens de grandeza. O principal factor controlador da fixação destes metais foi a concentração de CO₂. A carbonatação implicou, neste estudo e neste caso concreto, a redução do valor do pH, tendo o lixiviado, passado de uma reacção marcadamente alcalina, para um valor ligeiramente alcalino.

Os resultados obtidos, por Ecke (2003), para os metais chumbo e zinco, são concordantes com os resultados obtidos por Chandler *et al.* (1997).

5.2.2.7 INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE FOSFATAÇÃO

Os fosfatos representam, igualmente, um parâmetro importante no comportamento de metais pesados presentes nas LRU's. Lopes (2002) referiu a possibilidade de formação, durante a lixiviação de cinzas, de fosfatos metálicos, em particular de cloropiromorfite, $Pb_5(PO_4)_3Cl$. A cloropiromorfite, por ser extractável, apenas, para valores de pH inferiores a 3, conduz à retenção de chumbo na matriz sólida.

Lopes (2002), mencionando Eighmy *et al.* (1995), admite que a formação de hidroxiapatite, $Ca_5(PO_4)_3OH$, poderá, também, promover a retenção de metais divalentes (chumbo, cádmio, cobre e zinco), através de substituições isomórficas do cálcio.

Segundo Piantone *et al.* (2003), é significativo o número de compostos fosfatados, com capacidade de precipitação. Os fosfatos de cálcio e de metais pesados (como o cobre, o chumbo e o zinco) constituem os compostos com maior capacidade de precipitação: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2.5H_2O$; $Ca_3(PO_4)_2$; $Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$; Cu_2PO_4OH ; $Cu_3Al_4(PO_4)_3(OH)_9 \cdot 4H_2O$; $Cu_6(NO_3)_2(PO_4)(OH)_7$; $(Cu, Zn)_6(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$; $Pb_5(PO_4)_3Br$; $KNaPb_8(PO_4)_6$; $Pb_5(PO_4)_3Cl$; $KPb_4(PO_4)_3$; $PbHPO_4 \cdot H_2O$; $KZn_2H(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$; $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$; $Zn_3(PO_4)_2$.

Piantone *et al.* (2003) sustentam que os meios ricos em cálcio (que neste tipo de materiais se apresenta sob a forma de carbonato de cálcio) permitem a retenção de metais pesados, durante o processo da precipitação de fosfatos de cálcio. A formação de apatite constituiria um dos casos concretos que pode conduzir à retenção de metais pesados. A fórmula deste mineral seria $A_5(XO_4)_3(F, Cl, OH)$, expressão na qual $A = Ba, Ca, Ce, K, Na, Pb, Sr, Y \dots$, $X = As^{5+}$, P^{5+} , Si^{4+} , V^{5+} ou Cr^{6+} .

6 METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DO POTENCIAL TÓXICO E ECOTÓXICO DOS RESÍDUOS

6.1 ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO DA METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE DE RESÍDUOS

Em 12 de Dezembro de 1991, o Conselho Europeu adoptou a Directiva nº 91/689/CEE, que tinha como objectivo principal a aproximação dos textos legislativos dos Estados-membros da UE, no que diz respeito à gestão controlada dos resíduos perigosos. Deste modo, esta Directiva definiu, pela primeira vez, diferentes categorias ou tipos de resíduos perigosos, em função da sua natureza ou da actividade que os geraram. Foram igualmente definidos os elementos e compostos químicos considerados como os mais significativos na avaliação do carácter tóxico de alguns dos resíduos enunciados na Directiva, nomeadamente no seu anexo IB.

De qualquer modo, uma vez que o carácter tóxico de um resíduo depende, entre outras variáveis, da presença de uma ou mais substâncias tóxicas, assim como da sua concentração e mobilidade a partir do resíduo, foi também necessário definir, na Directiva nº 91/689/CEE, quais as características de perigo que podem ser atribuíveis a um dado resíduo. Estas características foram definidas por um código constituído pela letra H e por um número inteiro variável de 1 a 14. Por exemplo, os códigos H4, H5, H6 e H8 definem as substâncias irritantes, nocivas, tóxicas e corrosivas, respectivamente. A atribuição destas classificações foi efectuada de acordo com os critérios fixados pelo anexo VI, partes IA e IIB, da Directiva do Conselho nº 67/548/CEE. As classificações de “substância cancerígena” (cód. H7), “substância teratogénica” (cód. H10) e “substância mutagénica” (cód. H11) deveriam ter em conta, à data de publicação da referida Directiva, os dados suplementares indicados no guia de classificação e rotulagem do anexo VI (parte IID) da Directiva 67/548/CEE, com a redacção que lhes foi dada pela Directiva da Comissão nº 83/467/CEE.

Significa isto, que a maior parte das características de perigo definidas no anexo III da Directiva nº 91/689/CEE, se encontram tecnicamente regulamentadas, sendo teoricamente fácil a avaliação destas características, assim como a atribuição de classificações a qualquer resíduo. Todavia, uma das mais importantes características de perigosidade, enunciadas nesta Directiva, do ponto de vista de protecção do ambiente e de prevenção de riscos para a saúde

humana, não se encontra tecnicamente regulamentada, pelo menos no que se refere a uma posição comum relativa a todos os Estados-Membros. Trata-se da característica que se refere às “substâncias com propriedades ecotóxicas” (cód. H14).

A avaliação desta característica, assume uma importância significativa em resíduos destinados quer à deposição em aterro, quer à valorização em materiais de construção. Com efeito, é importante, para os primeiros, determinar o respectivo nível de ecotoxicidade, uma vez que ele condicionará o tipo de aterro em que os resíduos poderão ser depositados. Para os segundos, o seu nível de ecotoxicidade determinará a possibilidade dos resíduos serem ou não valorizados, bem como o nível de tratamento a que terão que ser submetidos. É importante salientar que, tanto para os primeiros como para os segundos, o principal veículo de uma eventual contaminação ambiental resultará do seu contacto com a água presente no ambiente, em que eles forem colocados. A solubilidade dos contaminantes determinará, pelo menos parcialmente, a concentração nos lixiviados desses materiais, a qual, em função do tempo de exposição, da espécie química presente e da sensibilidade do organismo exposto, determinará o nível de ecotoxicidade do resíduo.

Dada a importância da determinação desta característica em resíduos destinados à deposição em aterros ou à valorização em materiais para construção civil, a Agência Francesa de Energia e Ambiente (ADEME), com base nalguns trabalhos de investigação desenvolvidos naqueles tipos de materiais, elaborou uma proposta para a regulamentação técnica da Directiva nº 91/689/CEE. Esta proposta, designada por *Criterion and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity* (CEMWE), foi inicialmente implementada, avaliada e desenvolvida em França. Se vier a permitir obter resultados generalizáveis, na avaliação da ecotoxicidade de resíduos ou materiais resultantes da sua valorização, será depois tentada a sua adopção como regulamento comunitário.

6.2 MODELO CONCEPTUAL PARA A AVALIAÇÃO DO CARÁCTER ECOTÓXICO DOS RESÍDUOS

A caracterização do risco ecotóxico das amostras de lama residual urbana, de carvão e de cinzas, teve como base a proposta francesa CEMWE, desenvolvida, tal como foi referido, pela Agência Francesa de Energia e Ambiente (ADEME) e apresentada ao Ministério Francês do

Ambiente. Ela enquadra um conjunto de critérios físico-químicos e ecotoxicológicos, que visam regulamentar a classificação europeia de resíduos enquadráveis no código H14 (características ecotóxicas dos resíduos).

Segundo a metodologia apresentada nesta proposta, a ecotoxicidade de um qualquer material deverá ser avaliada através da caracterização conjunta das suas propriedades químicas e ecotoxicológicas. Ambas devem ser avaliadas, quer nos materiais brutos, quer nos seus lixiviados. Todavia, uma vez que a eventual libertação de poluentes e a consequente contaminação de diferentes compartimentos ambientais, se efectiva pela sua solubilização na água que se encontra na envolvente do material, a proposta atribui maior importância ao estudo dos lixiviados do que à quantificação da massa total do material em si mesmo. Este foi, também, o princípio adoptado no projecto Bimetal. Por isso, os trabalhos realizados incidiram, principal e especificamente, na caracterização dos lixiviados.

Na proposta técnica francesa, a caracterização química foi considerada como um critério de classificação positivo, ou seja, a presença de pelo menos um poluente, numa concentração superior ao limite máximo fixado, conduz à classificação do material estudado como ecotóxico. Se a caracterização química for inconclusiva, isto é, se todos os parâmetros químicos, indicados naquele documento, apresentarem concentrações nos lixiviados inferiores aos limites máximos fixados, a avaliação do carácter ecotóxico deverá continuada, através da sua caracterização ecotoxicológica.

A caracterização ecotoxicológica é encarada quer como um critério positivo, quer como negativo. O critério positivo é utilizado quando pelo menos um teste ecotoxicológico apresentar um resultado positivo. Neste caso, o material deverá ser classificado como ecotóxico. Quando todos os ensaios ecotoxicológicos gerarem respostas negativas, deverá ser usado o critério negativo. O material será, então, classificado como não ecotóxico.

Indica-se na Figura 6.1 a proposta metodológica indicada no documento CEMWE.

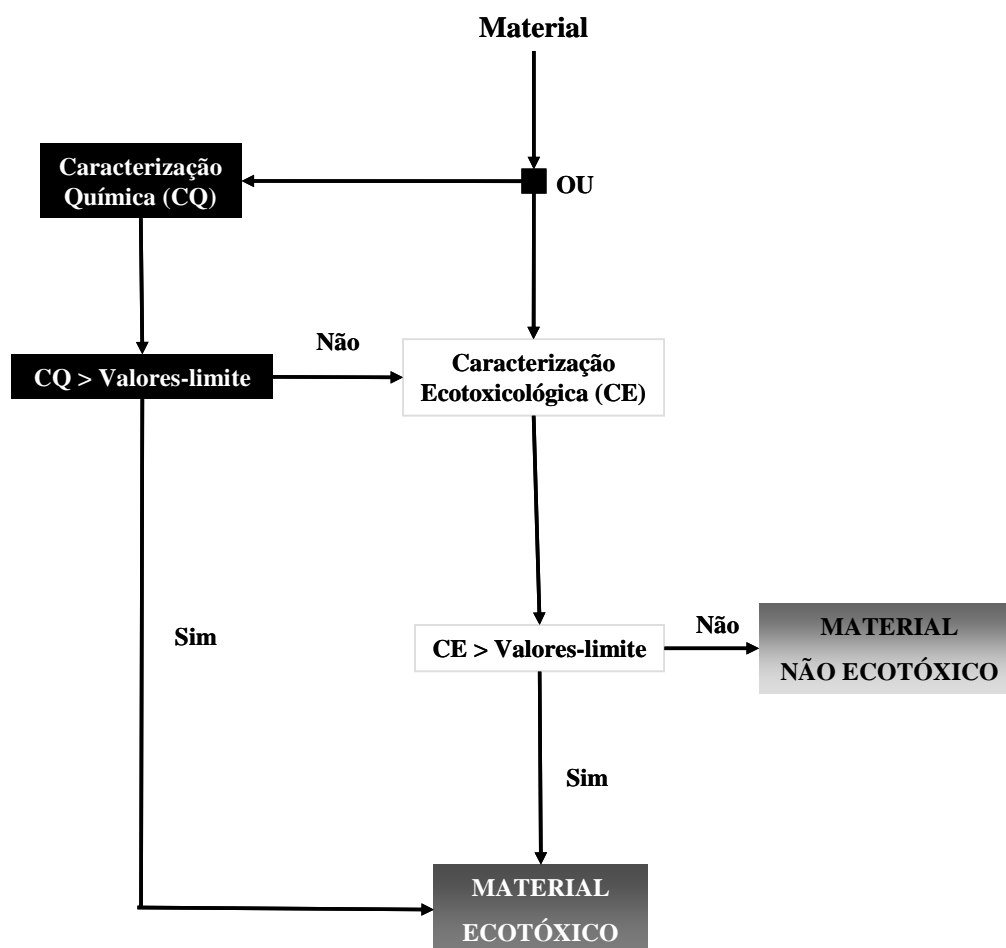


Figura 6.1 – Modelo conceptual definido no documento CEMWE

O modelo conceptual proposto neste trabalho diferiu do modelo indicado no CEMWE. As alterações, ainda que não muito profundas, são consideradas essenciais na classificação dos resíduos.

Indica-se na Figura 6.2, o modelo conceptual adoptado no presente trabalho.

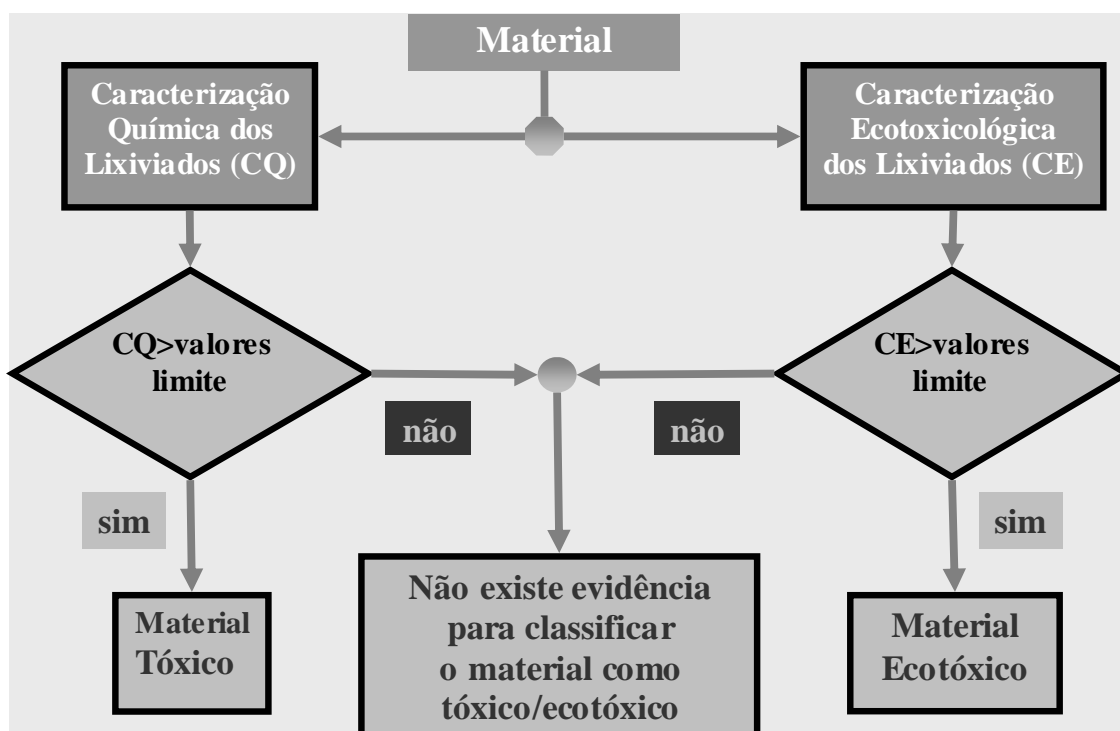


Figura 6.2 – Modelo conceptual para a avaliação do carácter tóxico/ecotóxico das amostras da lama residual urbana, do carvão e das cinzas (adaptado de CEMWE)

As alterações propostas relacionam-se com a importância atribuída a cada uma das caracterizações efectuadas: química e ecotoxicológica. O modelo conceptual utilizado atribui igual importância às caracterizações química e ecotoxicológica, uma vez que nenhuma delas poderá, por si só e isoladamente, conduzir a uma classificação inequívoca do nível de risco associado ao material em estudo. Para além disso, sempre que um material não revele características ecotóxicas nas duas caracterizações deverá concluir-se que não existe evidência para que o material seja classificado como ecotóxico. Esta posição é diferente da citada no critério técnico francês, que propõe que nessas condições o material seja considerado, inequivocamente, como não ecotóxico.

A caracterização química e ecotoxicológica intrínseca de cada material é um conceito complexo que resulta da necessidade de se conhecer o seu potencial ecotóxico máximo em relação ao ambiente. A caracterização intrínseca dos materiais pressupõe, assim, que eles sejam, previamente ao ensaio de lixiviação, submetidos a uma segmentação. O objectivo desta segmentação é o de aumentar a área em contacto com o agente lixiviante (normalmente água desionizada), conduzindo, assim, ao aumento da emissão de poluentes a partir do material. A segmentação que é mais utilizada, neste momento, para a avaliação do potencial ecotóxico intrínseco, corresponde à redução da dimensão das partículas do material até apresentarem um

valor inferior a 4 mm. (ADEME, 1998; Chandler *et al.*, 1997; EN 12457-2, 2002; van der Sloot *et al.*, 1987)

Deve referir-se, desde já, que os níveis de ecotoxicidade, determinados através da caracterização das propriedades intrínsecas dos materiais, poderão não corresponder aos níveis determinados em condições reais de utilização. O procedimento de segmentação gera a ruptura da matriz dos agregados residuais, aumentando a emissão de poluentes. Esta situação não traduz a emissão efectiva de poluentes, que se verifica na prática a partir do material, sob forma não segmentada. (Lapa, 2004, Lapa *et al.*, 2001, Lapa *et al.*, 2002a e Lapa *et al.* 2002b)

É importante referir, neste ponto, que o número de estudos, segundo o que foi possível verificar na bibliografia sobre incineração em sistemas por leito fluidizado, relativos a ensaios para a avaliação do nível ecotóxico das cinzas obtidas pela incineração de lamas de ETAR's é reduzido. Por isso, a metodologia utilizada é conservadora, na medida em que se baseia nas directivas europeias sobre resíduos perigosos. Admitindo que os materiais estudados poderão ser classificados como perigosos, a metodologia usada assume que estes deverão ser submetidos a ensaios de extracção de tal modo exigentes, que permitam efectuar essa caracterização com base na pior situação possível, de exposição ambiental.

6.2.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E ECOTOXICOLÓGICOS DEFINIDOS NO CEMWE E ANALISADOS NO PRESENTE TRABALHO EXPERIMENTAL

Como foi referido, encontram-se definidos no CEMWE os valores-limite que permitem avaliar o carácter ecotóxico do resíduo, através da caracterização físico-química e ecotoxicológica dos lixiviados. Estes valores-limite dos parâmetros físico-químicos e ecotoxicológicos indicados no CEMWE são seguidamente apresentados, sendo sujeitos a uma análise tão detalhada quanto possível no presente trabalho experimental.

Saliente-se que no trabalho experimental que sustenta este documento, foram analisados outros parâmetros físico-químicos, para além dos seguidamente indicados. Estes parâmetros serão indicados mais adiante, no capítulo intitulado “Material e Métodos”.

6.2.1.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DEFINIDOS NO CEMWE E ANALISADOS NO PRESENTE TRABALHO EXPERIMENTAL

Os parâmetros físico-químicos seleccionados no presente trabalho experimental, incluem alguns dos parâmetros definidos no CEMWE e outros nele não referidos, mas considerados relevantes para o objectivo do trabalho. Os parâmetros comuns ao trabalho experimental e ao indicado no CEMWE são os indicados no Quadro 6.1. Esta lista de elementos comuns inclui os teores de dez metais pesados e de cianetos livres. Na lista de metais pesados foram determinados os teores de crómio total e de crómio hexavalente.

Quadro 6.1 – Valores-limite, dos parâmetros físico-químicos, admissíveis nos lixiviados, definidos no CEMWE e analisados no trabalho experimental

Parâmetro	Concentração-limite admissível nos lixiviados (mg/L)
Arsénio (As)	> 0,05
Cádmio (Cd)	> 0,2
Crómio (Cr)	> 0,5
Crómio hexavalente (Cr VI)	> 0,1
Cobre (Cu)	> 0,5
Estanho (Sn)	> 2
Mercúrio (Hg)	> 0,05
Níquel (Ni)	> 0,5
Chumbo (Pb)	> 0,5
Zinco (Zn)	> 2
Cianetos livres (CN ⁻)	> 0,1

Estes parâmetros não esgotam, contudo, a lista dos parâmetros indicados no CEMWE. O critério de escolha dos parâmetros aí adaptado foi baseado, essencialmente, em dois aspectos considerados básicos na respectiva análise: 1) as lamas residuais urbanas apresentam metais pesados na sua constituição; e 2) as limitações do projecto (Bimetal) que sustentou o trabalho experimental. Nesta segunda alínea incluem-se as limitações económicas do projecto e a inexistência de equipamento específico, essencial para a execução dos restantes parâmetros definidos no CEMWE e de outros parâmetros relevantes.

6.2.1.2 PARÂMETROS ECOTOXICOLÓGICOS DEFINIDOS NO CEMWE E ANALISADOS NO PRESENTE TRABALHO EXPERIMENTAL

No trabalho experimental efectuado, seleccionaram-se dois parâmetros ecotoxicológicos. Foram seleccionados o comportamento do organismo *Vibrio fischeri* e o comportamento do organismo *Daphnia magna*, fixando-se os respectivos valores-limite indicativos da existência de toxicidade em relação a esses organismos, nas condições de ensaio definidas.

Quadro 6.2 – Valores-limite, dos indicadores ecotoxicológicos, admissíveis nos lixiviados, definidos no CEMWE e analisados no trabalho experimental

Parâmetro	CE ₅₀ Limite (%)
<i>Vibrio fischeri</i>	≤ 10 *
<i>Daphnia magna</i>	≤ 10 *

* Ensaio de toxicidade aguda

Os pormenores relacionados com o comportamento nos ensaios de cada um destes organismos, são apresentados mais adiante, no capítulo onde se descrevem os materiais e métodos.

6.3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo pretendeu-se apresentar os aspectos relacionados com a componente experimental desenvolvida em relação aos resíduos ensaiados e às condições de ensaio adoptadas. Neste sentido, caracterizou-se: a) o rector no qual se desenrolou a incineração dos resíduos; b) as condições de incineração; c) o procedimento de colheita, transporte e conservação das amostras; d) o pré-tratamento a que os resíduos foram sujeitos previamente às diversas caracterizações realizadas; e) as condições da quantificação da massa total dos resíduos; f) as condições das caracterizações físico-químicas e ecotoxicológicas dos lixiviados produzidos.

Neste documento optou-se, por vezes, por apelidar os materiais combustíveis e a areia como resíduos. Esta decisão foi adoptada por uma questão relacionada com a facilidade de escrita, apesar de, do ponto de vista científico, não se encontrar correcta.

6.3.1 BREVE DESCRIÇÃO DO REACTOR

Todos os resíduos, produzidos no âmbito do projecto Bimetal, foram incinerados num reactor, localizado nas instalações do DEECA, do INETI. Neste capítulo pretende apresentar-se uma descrição sumária do reactor, começando-se pela apresentação do respectivo esquema (Figura 6.3).

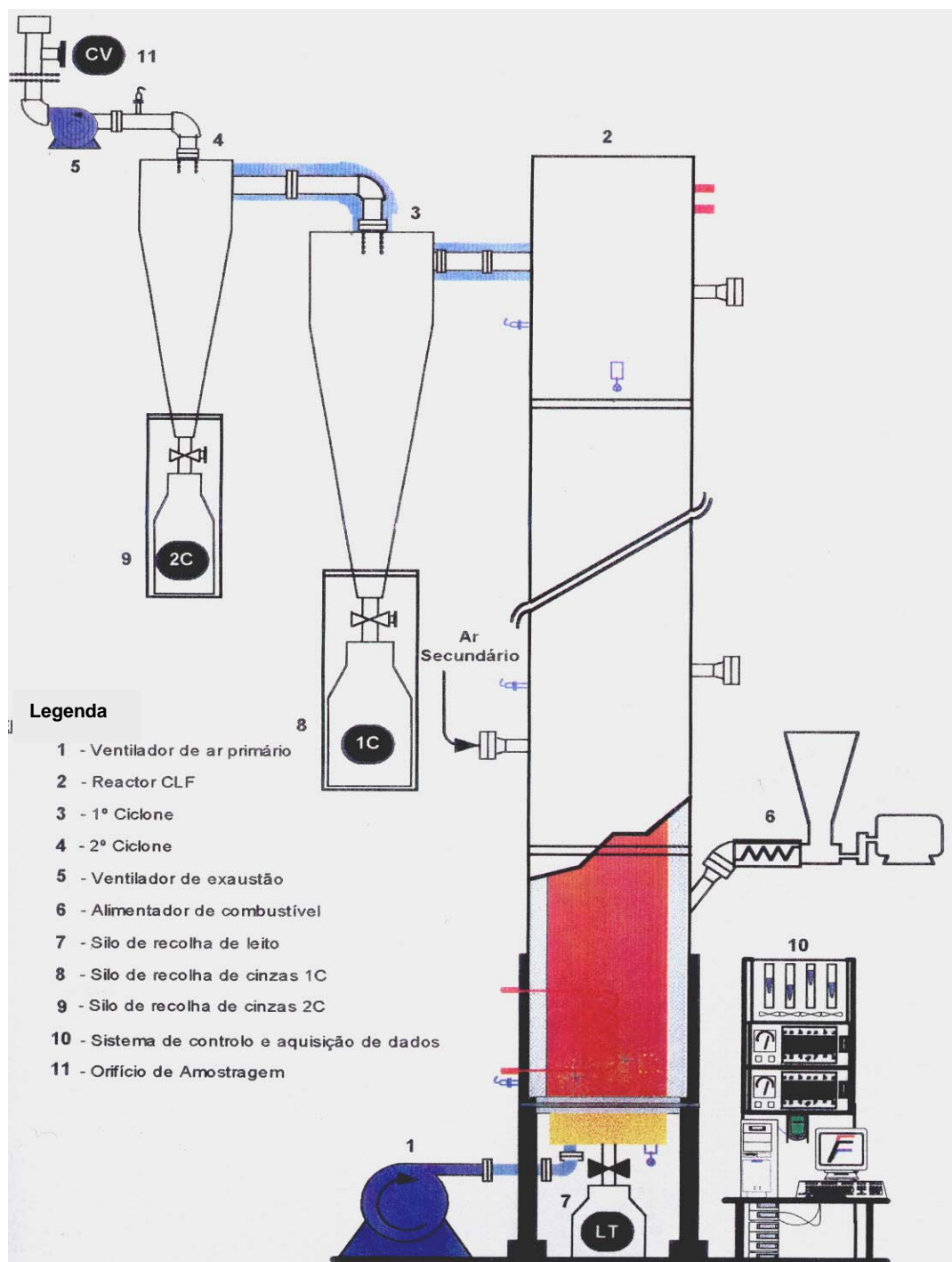


Figura 6.3 – Esquema do reactor piloto, existente no DEECA/INETI, onde decorreram os ensaios de incineração de resíduos.

(retirado de Lopes, 2002)

De acordo com o esquema apresentado e com base em Lopes (2002), pode afirmar-se que as principais componentes deste sistema de CLF são as seguintes (entre parêntesis recto é apresentado o número que identifica o órgão na Figura 6.3):

a) O reactor. O processo de combustão dos resíduos desenvolve-se no reactor [elemento legendado por 2].

b) Os sistemas auxiliares. Os sistemas auxiliares compreendem: 1) a alimentação de combustíveis [6]; 2) a alimentação de ar primário [1]; 3) o arrefecimento do reactor; 4) o despoeiramento e exaustão dos efluentes gasosos [3, 4, 5, 8 e 9] e a recolha de cinzas de fundo [7]; 5) Instrumentação de medida e controlo dos principais parâmetros de processo [10, 11].

O fornecimento de ar, à câmara de combustão, é efectuado por dois sistemas de injeção de ar. A ventilação primária ocorre na base do reactor, sendo a ventilação secundária efectuada acima da unidade de alimentação de resíduos. Na base do reactor encontra-se o silo de recolha das cinzas de fundo. O sistema de controlo de emissões atmosféricas é constituído por dois ciclones, dispostos em série. As cinzas volantes retidas em cada uma destas duas estruturas denominam-se cinzas do 1º ciclone e cinzas do 2º ciclone, respectivamente. A jusante dos ciclones existe um ventilador de exaustão, que auxilia a remoção do fluxo de ar, proveniente da linha de tratamento de gases.

De acordo com Lopes (2002), citando a “Memória Descritiva do Reactor LF” de Gulyurtlu e Monteiro (1991), o reactor possui uma secção quadrada, com 0,3 m de lado (interior) e 5 m de altura. É constituído por corpos de 1 m de altura, unidos entre si por flanges. As paredes interiores são constituídas por aço refractário, sendo isoladas exteriormente.

Este reactor opera em sistema de leito fluidizado. A areia utilizada no leito é submetida ao fenómeno de fluidização, através da injeção de ar efectuada na base do reactor.

6.3.2 BREVE DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS DE INCINERAÇÃO

No presente estudo foram realizados quatro ensaios de combustão. De acordo com o plano de trabalho previsto no programa do projecto Bimetal, a realização destes quatro ensaios de incineração foi da responsabilidade da equipa do DEECA/INETI. As condições em que foram realizados cada um desses quatro ensaios, são sumarizadas no Quadro 6.3.

Recorreu-se a areia como componente auxiliar de fluidização do leito. A areia utilizada, a “SP 45”, foi colhida num rio e é comercializada pela empresa “Sibelco Portuguesa, Lda”. Recorreu-se, como material combustível, a uma lama residual urbana, pré-tratada, comercializada sob o nome de Biogran[®] e a um carvão de origem Colombiana, comercializado sob o nome de Carbocol[®]. Cada um destes materiais foi submetido a um ensaio de lixiviação, tendo sido, cada um dos lixiviados, caracterizado do ponto de vista físico-químico e ecotoxicológico. Para além da caracterização dos lixiviados, cada um destes materiais foi submetido a uma digestão ácida, por microondas, para determinação do conteúdo total de metais pesados definidos anteriormente. A metodologia e normas para a elaboração dos lixiviados, dos digeridos e para a análise de cada um dos elementos são apresentados mais adiante.

O material combustível diferiu em cada uma dos quatro ensaios realizados. Em dois dos ensaios realizados, recorreu-se a lama Biogran[®] como material combustível (ensaios A e B). No ensaio C utilizou-se uma mistura, de massa idêntica, de Carbocol[®] e de Biogran[®]. No ensaio D o carvão Carbocol[®] foi o único combustível utilizado.

De acordo com a informação prestada pela equipa do DEECA/INETI, antes da incineração dos resíduos, o reactor foi submetido a um aquecimento prévio, até se atingir a temperatura adequada à realização do ensaio (cerca de 850°C). Após se ter atingido essa temperatura, procedeu-se à injeção dos resíduos, a caudal constante, em cada ensaio.

A relação entre a massa de leito e a massa de combustível em cada um dos ensaios não foi constante, tal como o caudal de combustível aplicado. As condições de ensaio foram definidas pela equipa do DEECA/INETI. A inexistência de condições idênticas em cada um dos ensaios conduzirá a dificuldades na interpretação do comportamento dos metais pesados, durante a incineração e na interpretação dos resultados ecotoxicológicos, entre ensaios diferentes.

Em cada um dos quatro ensaios foram obtidos três tipos de resíduos: as cinzas de fundo (escórias) e dois tipos de cinzas volantes. As cinzas volantes foram retidas no 1º e no 2º ciclone, sendo, por isso, denominadas de “cinzas do 1º ciclone” e “cinzas do 2ª ciclone”, respectivamente.

Quadro 6.3 – Condições gerais dos ensaios de incineração e identificação dos resíduos gerados em cada ensaio

Ensaio	Combustível		Massa de areia utilizada no leito (g) *	Temperatura (°C)	Tempo de ensaio (min.)	Caudal de combustível (g/min)	Resíduos gerados nos diferentes ensaios
	Massa de lama Biogran® (g) *	Massa de carvão Carbocol® (g) *					
Ensaio A	68960	n.a.	16100	850	265	260,2	Cinzas do leito
							Cinzas do 1º ciclone
							Cinzas do 2º ciclone
Ensaio B	92300	n.a.	14800	850	360	256,4	Cinzas do leito
							Cinzas do 1º ciclone
							Cinzas do 2º ciclone
Ensaio C	25100	25100	19900	850	270	185,9	Cinzas do leito
							Cinzas do 1º ciclone
							Cinzas do 2º ciclone
Ensaio D	n.a.	46300	17000	850	306	151,3	Cinzas do leito
							Cinzas do 1º ciclone
							Cinzas do 2º ciclone

* massa húmida; n.a.: não aplicável

6.3.3 COLHEITA, TRANSPORTE E CONSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS

A colheita e o transporte das amostras, até ao Laboratório de Análises Inorgânicas (LAI), do GDEH/FCT/UNL, foram da responsabilidade da equipa do DEECA/INETI. Após a conclusão de cada ensaio de incineração, os três tipos de resíduos gerados foram colocados em embalagens plásticas, maleáveis e estanques. As embalagens foram seladas de modo a garantir um contacto tão reduzido quanto possível entre o resíduo e CO₂ atmosférico.

A conservação das amostras foi da responsabilidade da equipa do GDEH/FCT/UNL. Após a recepção das amostras no LAI do GDEH/FCT/UNL, as mesmas foram conservadas, até à sua caracterização, na embalagem original, a $4 \pm 1^\circ\text{C}$. O período, entre a recepção das amostras no laboratório e o seu pré-tratamento, não ultrapassou nunca 48 horas.

6.3.4 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS

Após a recepção das amostras no LAI, procedeu-se ao pré-tratamento seguinte das amostras:

- 1) Homogeneização de cada uma das amostras;
- 2) Determinação da matéria seca. Este parâmetro foi obtido, submetendo, cada amostra, a uma temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$, durante uma hora. Para este efeito, recorreu-se a estufas da marca “Mettler” e a balanças da marca “Mettler-Toledo”.
- 3) Secagem das amostras, a 40°C , durante 24 horas. No final deste período procedeu-se a uma nova pesagem das amostras. Sujeitou-se, em seguida, a amostra “semi-húmida”, a um processo de crivagem em crivos de malha de dez e de quatro milímetros, respectivamente. As características granulométricas dos materiais analisados traduziram-se na obtenção de mais de 99% da massa inicial das amostras na fracção $<4\text{ mm}$ (GDEH/FCT/UNL, 2002).
- 4) Numa segunda fase de pré-tratamento, quantificaram-se as fracções de acordo com a sua granulometria. Foram consideradas três fracções: a fracção de granulometria superior a dez milímetros, a fracção de granulometria variável entre quatro e dez milímetros e, por último, a fracção de granulometria inferior a quatro milímetros. A fracção de granulometria inferior a quatro milímetros foi sujeita a secagem a $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Esta fracção foi submetida ao ensaio de lixiviação.

Apresenta-se, esquematicamente, na Figura 6.4, os procedimentos indicados nas alíneas 3) e 4).

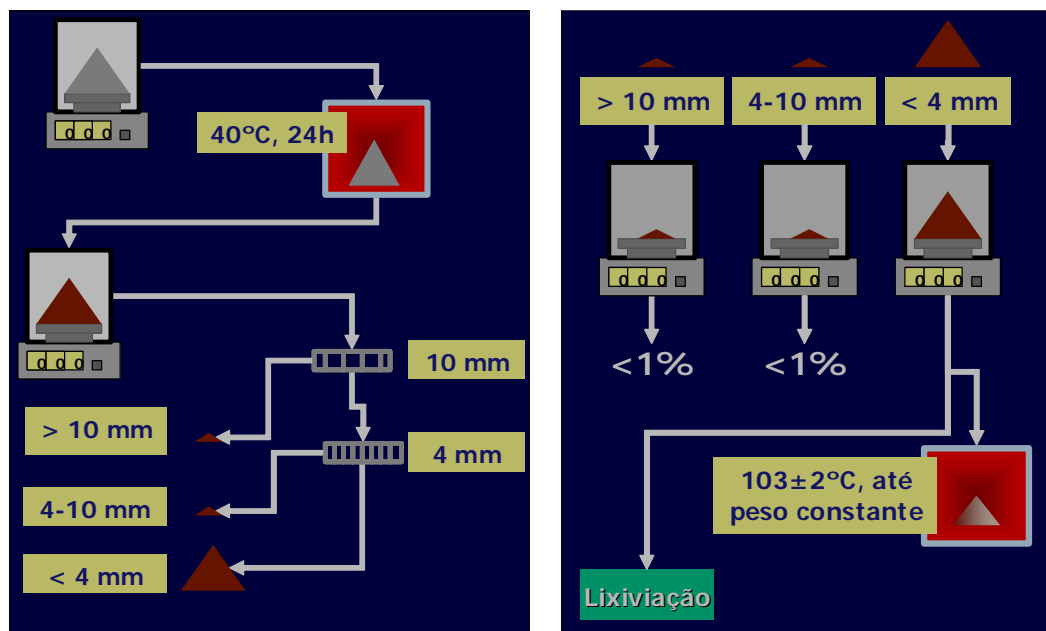


Figura 6.4 – Primeira fase de pré-tratamento das amostras analisadas (retirado de GDEH/FCT/UNL, 2002)

6.3.5 QUANTIFICAÇÃO DA MASSA TOTAL, DOS ELEMENTOS ESTUDADOS, NAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS

De acordo com o previsto no plano de caracterização de resíduos, procedeu-se à quantificação da massa total dos resíduos e materiais que lhes deram origem. Deste modo, procedeu-se à caracterização dos materiais combustíveis, da areia do leito e às cinzas resultantes da combustão.

A quantificação da massa total foi efectuada recorrendo a uma digestão ácida por micro-ondas de acordo com os requisitos técnicos da norma USEPA nº. 3051A (1998).

A digestão ácida por microondas foi efectuada através da adição prévia de ácido à amostra a digerir e posterior ataque por micro-ondas. Este processo envolve a adição de seis mililitros de ácido nítrico, 65% (v/v) (Riedel-de-Haën), a uma determinada massa de resíduo (num máximo de 0,25g por amostra), seguido de digestão por microondas. Esta digestão foi

efectuada num reaktor por micro-ondas, da marca “Milestone”, modelo “Ethos 1600”, tendo decorrido em vasos fechados.

A digestão de cada uma das amostras verificou-se durante um período de 20 minutos, tendo-se feito variar a potência aplicada, a intervalos regulares de 5 min (250 W, dos 0 aos 5 min; 350 W, dos 5 aos 10 min; 400 W, dos 10 aos 15 min; e 250 W, dos 15 aos 20 min)

Uma vez terminado o programa de digestão por microondas, os digeridos foram filtrados através de filtros de fibra de vidro, da marca “Schleicher & Schuell”, para remoção da fracção sólida insolúvel. A fracção líquida do digerido foi transferida para recipientes de vidro de 50 ml, previamente descontaminados com ácido nítrico a 10% (v/v) e com água ultra-pura. O volume dos recipientes foi completado, também, com água ultra-pura.

As fracções líquidas dos digeridos foram posteriormente analisadas, relativamente ao conteúdo em onze metais. Os metais analisados, as metodologias analíticas aplicadas e os principais equipamentos utilizados são referidos no Quadro 6.4.

Para além dos ensaios de digestão realizados, foi determinada a humidade de cada um dos materiais. A determinação de humidade foi efectuada pelo método gravimétrico (ISO 11645,1993). Este procedimento envolveu a quantificação da diferença entre a massa húmida e a massa seca, após secagem em estufa, a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, durante uma hora.

Quadro 6.4 – Parâmetros químicos analisados na fracção líquida dos digeridos e nos lixiviados das amostras, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos

Parâmetro químico	Norma	Metodologia	Princípio do método/Principal equipamento utilizado
As	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Formação de hidretos e quantificação por EAA	O arsénio é convertido nos seus hidretos, pelo boro hidreto de sódio, os quais são, posteriormente, aspirados para o atomizado da absorção atómica. Na quantificação deste metal, foi utilizado, um espectrómetro de absorção atómica da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939, equipado com uma câmara de geração de hidretos e um atomizador de cabeça redonda.
Hg	ISO 5666/1 (1983)	EAA sem chama, pela técnica do vapor frio	O mercúrio presente em solução é convertido a Hg (II) através de uma digestão com permanganato de potássio e peroxidissulfato de potássio, a 95°C. São efectuadas, posteriormente, as reduções do oxidante, em excesso, com cloreto de hidroxilamónio e do Hg (II), a mercúrio metálico, com cloreto de estanho (II). Por fim, o mercúrio é purgado por uma corrente de gás, à temperatura ambiente, sendo a sua quantificação efectuada por EAA sem chama. Na quantificação deste metal, foi utilizado um espectrómetro de absorção atómica da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939.
Cd, Cr (total), Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama	Recorreu-se à quantificação destes metais por injeção directa da solução num espectrómetro de absorção atómica, da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939, utilizando uma chama alimentada pela mistura de ar e de acetileno ou de protóxido de azoto e de acetileno.
Al	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama, após reacção com um agente quelante (8-hidroxiquinolina) e extracção com um solvente orgânico	Devido à eventual interferência de ferro e sais dissolvidos, o alumínio é previamente complexado com o agente quelante 8-hidroxiquinolina e extraído com metilisobutilcetona (MIBK). O alumínio é posteriormente determinado num espectrómetro de absorção atómica, numa chama alimentada por uma mistura de óxido nitroso e acetileno. Na quantificação deste metal, foi utilizado um espectrómetro de absorção atómica da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939.

EAA: Espectrometria de absorção atómica

6.3.6 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO/PRESERVAÇÃO DOS LIXIVIADOS PRODUZIDOS

Os resíduos e materiais envolvidos no projecto Bimetal foram todos submetidos a lixiviação. Neste contexto, entende-se por resíduo os materiais que foram abrangidos na incineração, incluindo os resíduos que serviram de combustível na combustão, passando pela areia utilizada no leito e, naturalmente, os resíduos gerados aquando da sua incineração.

A metodologia de lixiviação, adoptada no presente trabalho experimental, foi baseada nos requisitos técnicos descritos na norma europeia EN 12457-2 (2002). O ensaio de lixiviação, descrito na norma europeia EN 12457-2, considera um único ciclo de lixiviação, com uma duração de 24 h, em fluxo descontínuo, a 20 ± 2 °C e com uma razão Líquido/Sólido (L/S) igual a dez. Esta razão L/S significa que se colocou uma determinada massa de resíduo em contacto com um volume de agente lixiviante correspondente a dez vezes a massa do resíduo.

O agente lixiviante utilizado foi água desionizada. A água desionizada foi obtida por desionização de água potável, num sistema de membrana por osmose inversa, da marca “Millipore”, modelo “Elix 5”. A sua condutividade é inferior a $0,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a 25 °C. A sua qualidade é equivalente a uma água do tipo II, de acordo com APHA, *et al.* (1996).

O recipiente onde se desenvolve a lixiviação deve permitir o isolamento entre o sistema “resíduo + agente lixiviante” e o ar atmosférico, por exemplo através de um sistema de tampa com rosca. O volume do ar contido no interior do recipiente deverá ser minimizado, de modo a reduzir a probabilidade de ocorrência de eventuais reacções entre o CO₂ atmosférico e o lixiviado. Esta última exigência foi conseguida através da utilização de recipientes, com uma capacidade idêntica ao volume total do sistema “resíduo + agente lixiviante”.

As misturas das amostras com a água desionizada foram colocadas em recipientes de vidro, da marca “Schott”, com uma capacidade útil de 1,0 L e com tampas de politetrafluoretileno. Estes recipientes de vidro foram colocados num sistema de agitação mecânica, com agitação orbital, da marca “Infors”, modelo “HT”, funcionando a 100 rotações por minuto (rpm). A agitação destes recipientes foi mantida por um período de 24 ± 1 h, e foi efectuada no aparelho representado na Figura 6.5.

Após a conclusão do processo de lixiviação, procedeu-se à filtração do lixiviado. As filtrações foram efectuadas através de membranas filtrantes, da marca “Sleicher and Schuel”, de porosidade 0,45 μm e acidificadas com uma solução de ácido nítrico 0,1 M.



Figura 6.5 – Aparelho de agitação, com movimento orbital, onde decorreram os ensaios de lixiviação

O lixiviado filtrado, resultante do processo anteriormente descrito, foi submetido a três tipos de conservação distintas, de acordo com os parâmetros a analisar e, seguidamente caracterizados:

- Conservação a 4°C e na ausência de luz: para determinação dos parâmetros ecotoxicológicos, recorrendo aos indicadores *V. fischeri* e *D. magna*, e dos parâmetros físico-químicos pH, condutividade e fracção solúvel;
- Conservação em ácido sulfúrico (2%), a 4°C e na ausência de luz: para determinação do parâmetro físico-químico Carência Química de Oxigénio;
- Conservação em ácido nítrico, até obtenção de um valor de pH do lixiviado inferior a dois, a 4°C e na ausência de luz: para determinação do teor de metais, por espectrofotometria por absorção atómica e crómio (VI).
- Conservação através da adição de um determinado volume de uma solução concentrada de hidróxido de sódio, até à obtenção de um valor de pH entre 12 e 12,5,

com armazenamento a 4°C e no escuro: para determinação de cianetos livres, pelo método colorimétrico.

As metodologias, as normas e os principais equipamentos a que se recorreu para a determinação destes parâmetros são, no que se refere aos metais, os indicados no Quadro 6.4, e para os restantes parâmetros físico-químicos, os indicados no Quadro 6.5.

6.3.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ECOTOXICOLÓGICA DOS LIXIVIADOS

Os lixiviados produzidos foram caracterizados do ponto de vista físico-químico e ecotoxicológico, de acordo com o descrito em seguida.

6.3.7.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LIXIVIADOS

Após a conclusão dos ensaios de lixiviação, os seus lixiviados foram submetidos a uma caracterização físico-química. A escolha dos parâmetros físico-químicos foi determinada e orientada de acordo com o objectivo do trabalho experimental. Este objectivo era o de, tal como foi referido, avaliar o efeito ecotóxico de cada um dos resíduos gerados no processo de incineração. Importa, ainda, avaliar a emissão dos poluentes, por eles produzida para o agente lixiviante e que, de acordo com a literatura, se encontram presentes em maior concentração neste tipo de resíduos.

A detecção de metais pesados dissolvidos nos lixiviados foi, portanto, uma das prioridades no trabalho experimental. Foram determinados os parâmetros indicados no Quadro 6.4 e também os indicados no Quadro 6.5.

Quadro 6.5 – Indicação dos parâmetros físico-químicos analisados nos lixiviados, respectivos métodos e normas e indicação do princípio do método e principal equipamento utilizados.

Parâmetro	Método/Norma	Princípio do método/Principal equipamento utilizado
Crómio (VI)	Colorimetria (NF T90-043, 1988)	O crómio hexavalente reage com 1,5-difenilcarbazida formando um complexo vermelho-violeta. A intensidade da coloração deste composto pode ser detectado em espectrofotómetro, através da leitura a 540 nm de comprimento de onda, recorrendo-se a um espectrofotómetro da marca CECIL, modelo 9000.
CQO	Volumetria (APHA/AWWA/WPCF, 1996)	Oxidação, a quente e em meio ácido, por dicromato de potássio e titulação com sulfato ferroso amoniacal.
Cianetos livres	Colorimetria (APHA/AWWA/WPCF, 1996)	Os cianetos livres presentes em solução são convertidos a CNCl, através da reacção com Cloramina-T a um valor de pH inferior a oito. Após esta reacção, o CNCl confere uma coloração vermelho-azulada, ao adicionar-se o reagente constituído por ácido barbitúrico-piridina. Procedeu-se à leitura em espectrofotómetro no comprimento de onda de 578nm.
Condutividade	Electrometria (ISO 7888, 1985)	Medição, recorrendo a um eléctrodo de condutividade da marca “ORION”.
Fracção solúvel	Gravimetria (APHA/AWWA/WPCF, 1996)	Evaporação, em banho-maria, de um determinado volume de lixiviado e quantificação da matéria seca retida.
pH	Potenciometria (APHA/AWWA/WPCF, 1996)	Medição através de um eléctrodo de pH de vidro, com um eléctrodo de referência incorporado e um eléctrodo de temperatura acoplado para a realização da compensação automática do pH, a uma temperatura de 25°C. Recorreu-se a um eléctrodo da marca “ORION”, modelo “ROSS”.

CQO: Carência Química de Oxigénio

6.3.7.2 CARACTERIZAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DOS LIXIVIADOS

A caracterização ecotoxicológica dos lixiviados pretendeu complementar, na medida das limitações existentes, a caracterização físico-química efectuada. As principais limitações existentes encontram-se relacionadas com, tal como já foi referido, as limitações económicas do projecto que sustentou o presente trabalho experimental, o projecto Bimetal.

Um dos objectivos da caracterização, com recurso a bio-indicadores, consiste na detecção do efeito de eventuais elementos químicos presentes no lixiviado, traduzindo esta presença num determinado efeito verificável no(s) bio-indicador(es). O recurso a bio-indicadores permite, portanto, detectar, indirectamente, os efeitos causados por alguns elementos não determinados na caracterização físico-química, avaliando potenciais efeitos sinérgicos de vários elementos. Pode-se afirmar, portanto, que a caracterização ecotoxicológica “resume” a composição físico-química do lixiviado.

Os lixiviados foram avaliados, do ponto de vista ecotoxicológico, através de ensaios nos quais se recorreu à bactéria *Vibrio fischeri* e ao crustáceo *Daphnia magna*. Ambos os ensaios realizados representam ensaios de toxicidade aguda. Isto significa que estes organismos foram expostos, à acção do tóxico, durante um curto período. Neste contexto, o termo “curto período” é usado em função do tempo de vida médio de cada um dos organismos considerados.

O princípio conceptual dos ensaios ecotoxicológicos realizados é idêntico. Consiste na exposição do organismo-alvo a concentrações crescentes do tóxico presente, neste caso, no lixiviado. Com o aumento da concentração do lixiviado observa-se, caso o lixiviado apresente uma toxicidade quantificável, uma redução do valor de um dado parâmetro biológico.

Apresenta-se em seguida uma breve descrição dos organismos e dos procedimentos laboratoriais seguidos:

a) Bactéria *Vibrio fischeri*.

A bactéria *V. fischeri* representa um organismo presente na base de uma dada cadeia trófica, e adaptado a águas salobras. Uma das características dos organismos desta

espécie reside na sua capacidade, natural, de emitir luz. Esta emissão de luz reflecte a sua relação com as características do meio que o circunda. Em condições de ausência de poluentes em concentrações significativas, este organismo emite uma determinada quantidade de luz. Por oposição, em condições de tensão ambiental, provocadas, por exemplo, pela presença de poluentes, este organismo reduz a emissão de luz. Esta redução da emissão de luz pode ser quantificada e traduzida num indicador matemático. Este indicador será discutido em seguida.

Os ensaios decorreram de acordo com a descrição técnica indicada pela norma internacional ISO 11348-3 (2003).

No ensaio com o organismo *V. fischeri*, recorreu-se ao sistema da marca “Microtox[®]”, modelo M500. As bactérias foram fornecidas pela empresa “Microbics Corporation”, num estado de latência, por congelação a seco. O tempo máximo de exposição nos ensaios realizados foi de 30 min. Cada concentração foi ensaiada com duas repetições.

A sensibilidade das bactérias e o procedimento do operador foram verificados através do recurso a um controlo positivo constituído por uma solução de sulfato de zinco.

O factor que serve de base à avaliação do ensaio ecotoxicológico é, exactamente, a emissão de luz pelas bactérias. Do ponto de vista teórico, a inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* traduz-se por uma equação matemática (Eq. 1), que relaciona a concentração de uma dada substância, C, com a resposta do bio-indicador, quantificada em termos de emissão de luz, Γ , (Microbics Corporation, 1992):

$$\Gamma_t = k.C^p \quad \text{Eq. 1}$$

Nesta equação, “k” representa um factor relacionado com a energia livre e com as alterações de volume verificadas na reacção envolvida. “p” representa o número de moléculas de uma dada substância, por cada local alvo.

Em termos práticos o valor de Γ_t depende do protocolo, ou seja, do procedimento laboratorial. No presente trabalho utilizaram-se dois protocolos. o protocolo “*Whole Effluent Toxicity*” (WET) e o protocolo “Basic Test”.

No protocolo WET, o valor de Γ_t representa a razão entre a intensidade de luz emitida no controlo negativo (I_{tc}) e a intensidade de luz emitida pela solução contendo uma dada substância (I_{ta}), no tempo “t”, subtraído de uma unidade (Eq. 2). Nos ensaios realizados o controlo negativo usado foi a água desionizada.

$$\Gamma_t = (I_{tc}/I_{ta}) - 1 \quad \text{Eq. 2}$$

A análise da equação (2), permite concluir que, o valor de gama igual à unidade, corresponde uma percentagem de efeito inibidor de 50%.

A concentração de uma dada substância pode ser determinada a partir dos valores de Γ_t , através da Eq. 3:

$$\text{Log}(C) = b * \log(\Gamma_t) + \log(a) \quad \text{Eq. 3}$$

No protocolo definido como “Basic Test”, o valor de Γ_t é obtido tendo por base uma expressão diferente (Eq. 4).

$$\Gamma_t = (I_{0c}/I_{0a}) * (I_{tc}/I_{ta}) - 1 \quad \text{Eq. 4}$$

Esta diferença resulta de se ter adoptado um procedimento experimental distinto. Ao contrário do definido no protocolo WET, neste protocolo são efectuadas leituras de intensidade de emissão de luz no tempo zero às soluções contendo o controlo negativo, I_{0c} , e uma dada substância, I_{0a} .

Os valores de concentração que provocam uma redução da emissão de luz em cinquenta por cento, (CE_{50}), foram, igualmente, obtidos através da aplicação da Eq. 3.

Na Figura 6.6 pode-se observar duas imagens relacionadas com o ensaio envolvendo o organismo *V. fischeri*.

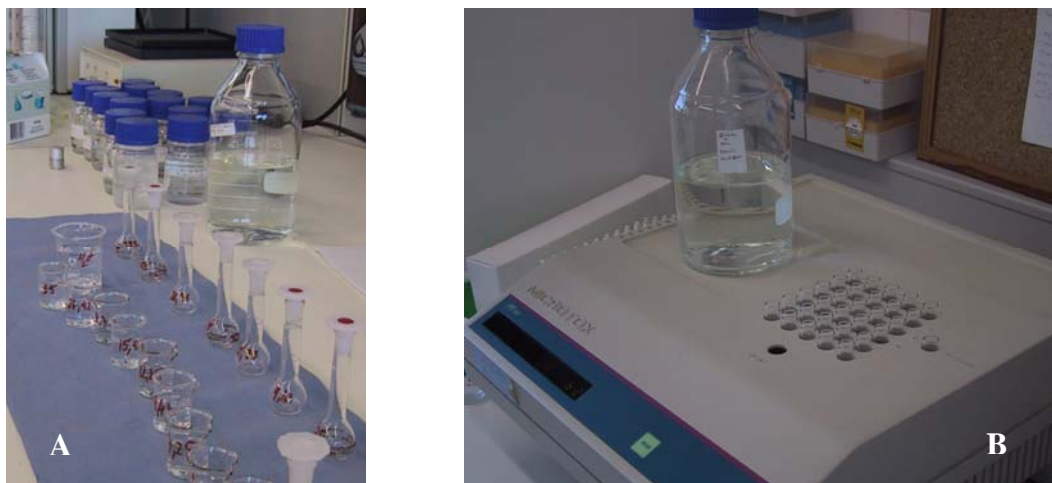


Figura 6.6– (A) Preparação de uma solução para o ensaio recorrendo a *V. fischeri*; (B) equipamento Microtox[®], onde decorre ensaio com o indicador *V. fischeri*

Na fotografia “A”, da Figura 6.6, observa-se a preparação de diferentes concentrações de lixiviado, para o desenvolvimento do ensaio com *V. fischeri*. Na fotografia “B” é apresentado o sistema automatizado “Microtox[®]”.

b) Crustáceo *Daphnia magna*.

O micro-crustáceo *D. magna* representa um nível trófico superior ao nível da bactéria *V. fischeri*. O seu habitat natural é, ao contrário da bactéria *V. fischeri*, o ambiente dulciaquícola. De entre o conjunto de características deste organismo, destaca-se a capacidade de auto-mobilidade, que pode ser inibida na presença de tóxicos.

É esta inibição de mobilidade que é avaliada e quantificada, quando se expõem os organismos em causa a concentrações crescentes de uma dada substância. Os ensaios com organismos da espécie *D. magna*, têm como objectivo a determinação da concentração de uma dada substância que induz a imobilização (ou morte) de 50% dos indivíduos expostos, num período de exposição de 48 horas, representada por CE₅₀ (48h).

No caso das amostras em estudo no presente trabalho experimental, as diferentes concentrações efectivas (CE) foram apresentadas em percentagem do teor de lixiviado presente. Por exemplo, se um dado lixiviado apresentar um CE₅₀ (48h), para o organismo *D. magna*, de 46%, isto significa que ao diluir-se este lixiviado para 46%,

num determinado meio, ele induziria a inibição da mobilidade de cinquenta por cento dos organismos da espécie *D. magna*, presentes nesse meio.

Todos os ensaios decorreram com recurso a “kits” fornecidos pela empresa Microbiotests. Estes “kits” incluem, para além do material de suporte do ensaio, embalagens com “ephipias” e uma pequena cultura desidratada de algas. As “ephipias” consistem em pequenos ovos, de onde eclodem os organismos, após cerca de 72 horas em incubação, em condições de luz controladas. No final deste período de incubação é fornecido aos crustáceos uma solução, contendo as algas desidratadas incluídas no “kit”, durante duas horas. No final destas duas horas, estes organismos encontram-se em condições adequadas para serem submetidos ao ensaio ecotoxicológico.

Cada amostra foi ensaiada em pelo menos duas fases: numa primeira fase decorreu um ensaio preliminar e, numa segunda fase, o ensaio definitivo. O ensaio preliminar consiste na exposição, dos organismos, a uma gama alargada de concentrações do lixiviado. O ensaio definitivo é efectuado numa gama mais reduzida de concentrações. Esta gama de concentrações é, naturalmente, função dos resultados obtidos no ensaio preliminar.

Nos casos em que não se obtiveram resultados adequados através da realização destes dois ensaios, procedeu-se à repetição do ensaio dito definitivo, até à obtenção de resultados que possam aceitar-se como estatisticamente significativos.

No ensaio preliminar avaliou-se o efeito das diluições sobre o organismo, correspondentes a 100%, 50%, 25%, 12,5% e 6,25%. No ensaio definitivo são ensaiadas cinco concentrações. O critério de escolha das concentrações no ensaio definitivo é o seguinte: a concentração mais reduzida coincidirá com a maior concentração para a qual não foram detectados efeitos no ensaio preliminar; a concentração mais elevada, a ensaiar no ensaio definitivo, coincidirá com a concentração mais reduzida na qual se detectou 100% de imobilidade no ensaio preliminar.

Em todos os ensaios com o indicador *D. magna*, cada concentração foi ensaiada em quadruplicado. Em cada um dos quatro vasos, que constituem as quatro repetições,

foram colocados cinco exemplares desta espécie. A Figura 6.8 esquematiza a estrutura suporte onde se desenrolou o ensaio.

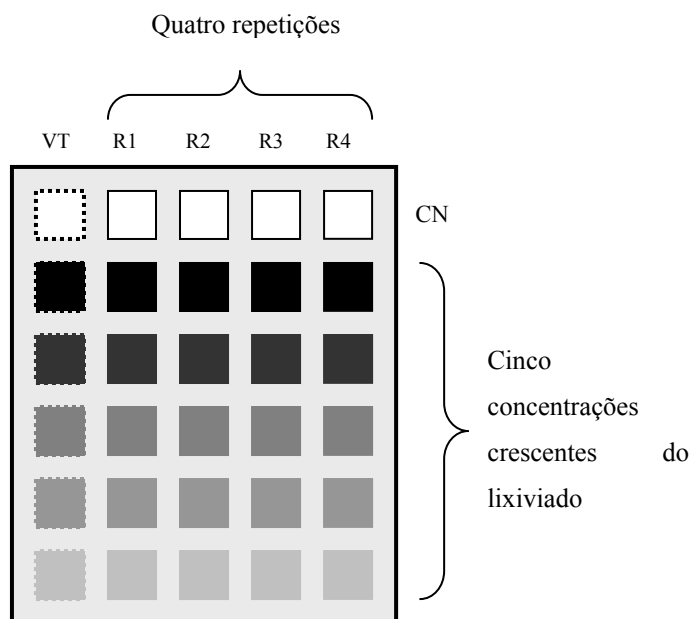


Figura 6.7 – Esquema da estrutura-suporte e indicação da disposição dos vasos das diferentes concentrações e repetições, relativos ao ensaio com *D. magna*

Para além das quatro repetições, indicados por “R1”, “R2”, “R3” e “R4”, de cada concentração, e com a capacidade individual de 10 ml, existe um conjunto de vasos, nos quais se ensaiou o controlo negativo (representados pela linha indicada com a sigla “CN”). O CN era constituído por água desionizada. A coluna da esquerda representa o Vaso de Transição (VT). Este vaso representa a zona de transição entre o recipiente no qual se incubaram as “ephipias” e os vasos definitivos de desenvolvimento do ensaio, neste caso os quatro vasos relativos às repetições. As principais funções do VT são a redução da probabilidade de contaminação química do recipiente no qual se desenrola a incubação e a redução da probabilidade de diluição da concentração nos vasos nos quais se desenvolve o ensaio.

A validação dos diversos ensaios é efectuada através da verificação dos aspectos exigidos no método: a) a percentagem de imobilidade no controlo negativo não poderá exceder 10%; b) a concentração de oxigénio dissolvido, no final de cada ensaio, não poderá ser inferior a 2 mg/L.

Periodicamente efectuou-se um ensaio com uma substância pura, o dicromato de potássio, cuja respectiva CE_{50} é conhecida. Este tipo de ensaio permite verificar se os procedimentos laboratoriais aplicados pelo operador são os adequados. Permite, igualmente, conferir se os organismos se encontram em bom estado.

No Quadro 6.6 indica-se o ensaio ecotoxicológico, com indicação do organismo-alvo, e a respectiva metodologia.

Quadro 6.6 – Indicação dos ensaios ecotoxicológicos e respectiva metodologia de ensaio desenvolvidos no presente trabalho experimental

Ensaio Ecotoxicológico	Metodologia
Inibição da luminescência da bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	15 e 30 minutos de exposição, em ensaio estático (ISO 11348-3)
Inibição da mobilidade do microcrustáceo <i>Daphnia magna</i>	48 horas de exposição, em ensaio estático (ISO 6341)

Na Figura 6.8 são apresentadas algumas imagens relativas a diferentes fases de desenvolvimento do ensaio com o organismo *D. magna*.

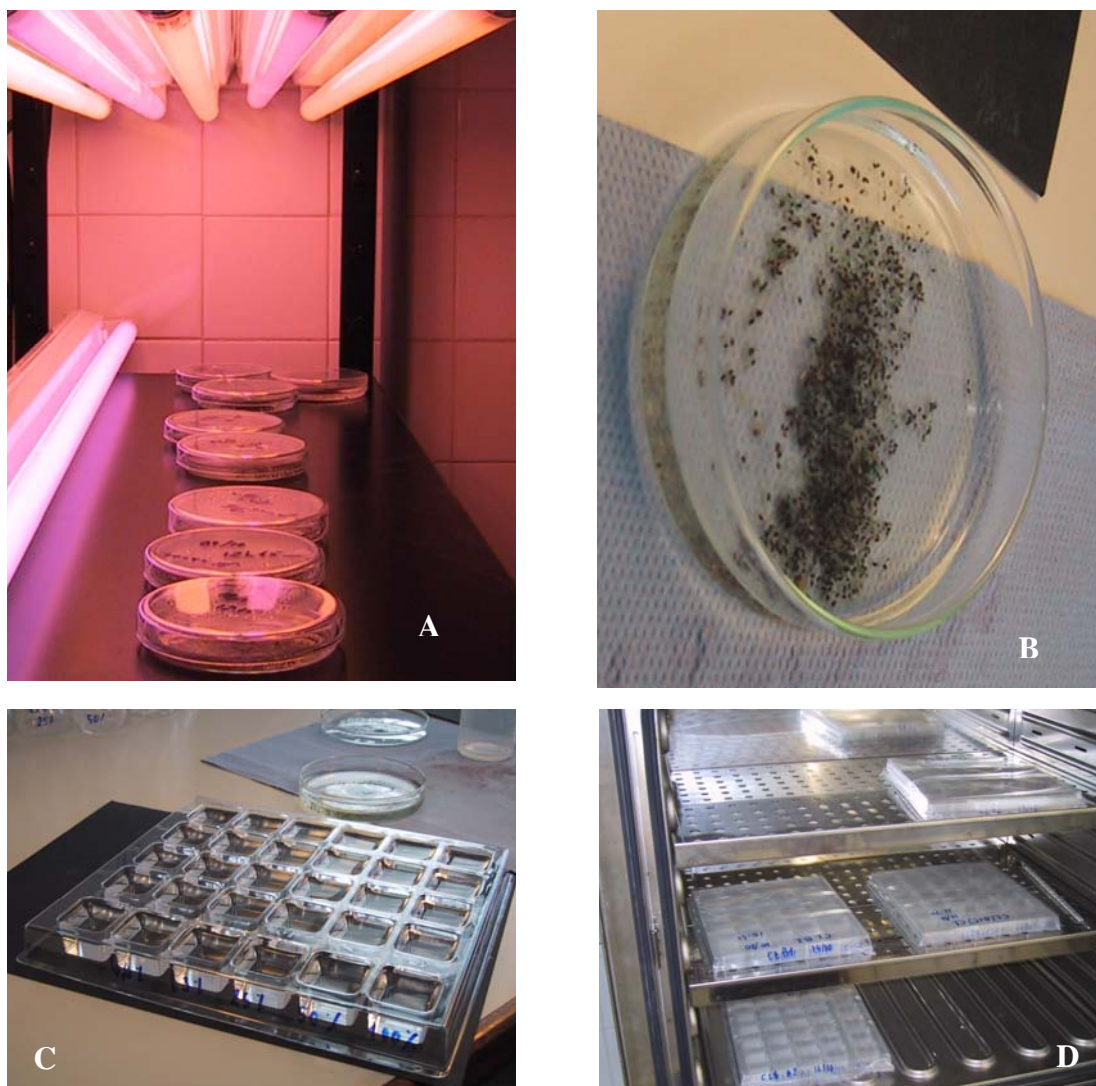


Figura 6.8- (A) Incubação das “ephipias” de *D. magna*; (B) Estado de pós-eclosão das ”ephipias” com neo-natos; (C) Estrutura-suporte onde se desenvolve o ensaio; (D) Câmara escura onde são colocadas as estruturas-suporte

Na Figura 6.8 apresentam-se quatro fases relativas ao desenvolvimento do ensaio com o organismo *D. magna*. Na fotografia “A” são visíveis as “ephipias” em incubação. Na fotografia “B” encontra-se os neo-natos isto é, crustáceos recém-eclodidos. Na fotografia “C” é possível observar a estrutura-suporte onde se colocam as diferentes concentrações de amostras e os organismos. Por último, na fotografia “D” observa-se a estufa onde se colocaram as estruturas-suporte com as amostras e os organismos, durante o ensaio.

7 QUANTIFICAÇÃO DA MASSA TOTAL E CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS DO MATERIAL DO LEITO, DOS COMBUSTÍVEIS E DAS CINZAS RESULTANTES DA SUA INCINERAÇÃO

No presente capítulo apresentam-se os resultados obtidos no trabalho experimental, que, tal como foi referido, foi desenvolvido no âmbito do projecto Bimetal. Esta apresentação inclui uma breve análise dos resultados. A discussão dos resultados será efectuada mais adiante, no capítulo “Discussão dos Resultados Experimentais”.

Os resultados apresentados neste capítulo englobam a caracterização dos materiais e dos resíduos que constituíram o universo dos materiais utilizados nos quatro ensaios de incineração, efectuados pela equipa do DEECA/INETI. Deste modo, são apresentadas neste capítulo os resultados obtidos nas seguintes operações:

- a) Caracterização físico-química dos digeridos dos resíduos que foram submetidos ao ensaio de incineração;
- b) Caracterização físico-química dos lixiviados produzidos pelos resíduos que foram submetidos ao ensaio de incineração;
- c) Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos pelos resíduos que foram submetidos ao ensaio de incineração;
- d) Caracterização físico-química dos digeridos dos resíduos produzidos nos quatro ensaios de incineração (ensaios “A”, “B”, “C” e “D”);
- e) Caracterização físico-química dos lixiviados produzidos nos quatro ensaios de incineração;
- f) Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos nos quatro ensaios de incineração.

Procurando resumir-se o trabalho experimental efectuado, é apresentado, na Figura 7.1, um esquema dos materiais e resíduos envolvidos no trabalho experimental, bem como das operações efectuadas.

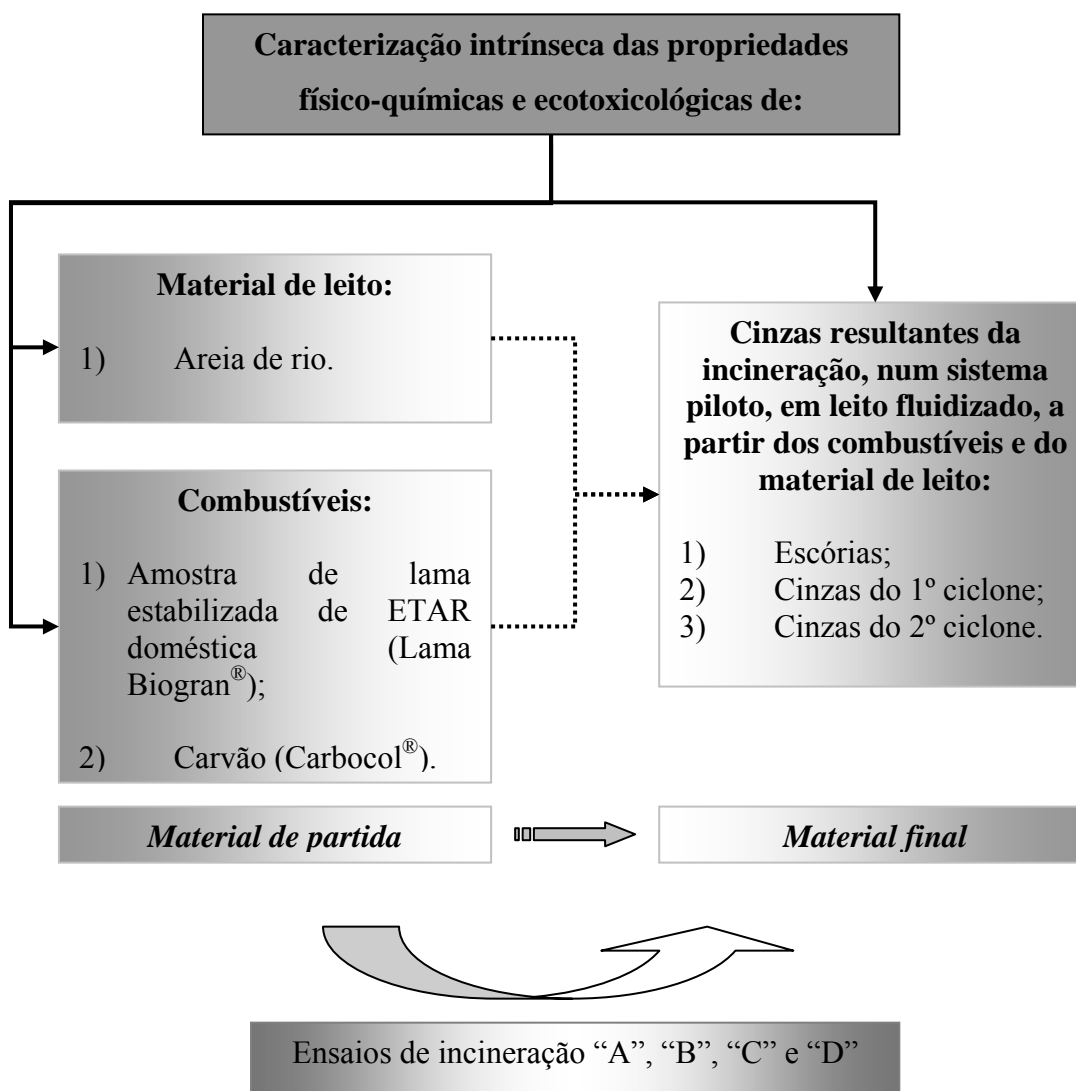


Figura 7.1 – Resumo dos materiais e resíduos sujeitos a caracterização, no presente trabalho experimental

7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS QUE FORAM SUBMETIDOS AO ENSAIO DE INCINERAÇÃO

Todos os resíduos que foram alvo dos ensaios de incineração foram submetidos a um processo de caracterização previamente acordado. Este processo de caracterização incluiu: 1) a caracterização físico-química dos digeridos destes materiais e dos resíduos, de modo definir-se a quantificação da massa total, nestes materiais/resíduos, relativamente aos parâmetros escolhidos; e 2) a caracterização físico-química e ecotoxicológica dos lixiviados produzidos a partir destes materiais e resíduos.

7.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA LAMA BIOGRAN[®] E DO CARVÃO CARBOCOL[®], DE ACORDO COM AS INFORMAÇÕES PRESTADAS PELAS EMPRESAS PRODUTORAS DE CADA UM DOS MATERIAIS.

A lama analisada, da marca Biogran[®], foi produzida em Inglaterra, pela empresa Wessex Water[®]. Tal como foi anteriormente referido e descrito, trata-se de uma lama que foi submetida a um processo de estabilização térmica e cuja finalidade principal é a venda para fins agrícolas.

De acordo com os dados fornecidos pela empresa Wessex Water[®], a composição em metais pesados, da lama Biogran[®], é a que se apresenta no Quadro 7.1.

Quadro 7.1 – Composição da lama Biogran[®], de acordo com os dados fornecidos pela empresa Wessex Water[®]

Parâmetro *	Concentração (mg/kg m.s.)		
	Média	Mínima	Máxima
As	9,2	8,0	12,0
Cd	4,9	3,0	8,0
Cr	250,0	72	380,0
Co	8,1	2,0	20,0
Cu	330,0	232,0	480,0
Pb	353,0	160,0	650,0
Hg	3,3	0,6	7,4
Mo	8,2	5,0	20,0
Mn	240,0	2,0	290,0
Ni	47,8	28	129,0
Se	3,3	1,0	10,0
Zn	884,0	600,0	1150,0

m.s.: massa seca; *: teor total

No que diz respeito à composição em nutrientes e de outros parâmetros de interesse agrícola, também segundo a empresa Wessex Water[®], a lama Biogran[®] apresenta as características indicadas no Quadro 7.2.

Quadro 7.2 – Composição, em nutrientes e outros parâmetros de interesse agrícola, da lama Biogran[®], de acordo com os dados fornecidos pela empresa Wessex Water[®]

Parâmetro *	Concentração (% m.s.)		
	Média	Mínima	Máxima
N total (N)	3,3	2,8	4,6
P total (P ₂ O ₅)	4,4	2,9	6,5
K total (K ₂ O)	0,2	0,1	0,4
Matéria Orgânica (S.V.)	50	50	50
Matéria Seca	95	90	99

m.s.: massa seca; *: teor total; S.V.: Sólidos Voláteis

O carvão analisado, cujo nome comercial é Carbocol[®], é proveniente de Guasare, no nordeste da Colômbia. Este carvão é produzido pela empresa *Carbocol - Carbones de Colômbia, S.A.* De acordo com os dados indicados, no seu portal, pela empresa, o teor de humidade deste produto é de cerca de 11%, o teor de voláteis de cerca de 33,3%, o teor de cinzas de cerca de 7,5%, o teor de enxofre de cerca de 0,7% e o poder calorífico de 27,2 MJ/kg.

7.1.2 QUANTIFICAÇÃO DA MASSA TOTAL DOS MATERIAIS QUE FORAM SUBMETIDOS AO ENSAIO DE INCINERAÇÃO

Tal como foi anteriormente referido, foram considerados três tipos de material de partida: 1) a areia de rio; 2) a lama estabilizada, proveniente de uma ETAR doméstica, com a denominação comercial Biogran[®]; e 3) o carvão, com o nome comercial Carbocol[®].

Indicam-se, no Quadro 7.3, os resultados obtidos na quantificação da massa total, dos elementos estudados, na areia, na lama Biogran[®] e no carvão. Os ensaios de digestão e as determinações analíticas efectuadas no digerido, foram realizados de acordo com a metodologia anteriormente indicada.

Quadro 7.3 – Resultados obtidos na quantificação da massa total, dos elementos estudados, no material de leito e no combustível (concentrações em mg/kg m.s., salvo indicação em contrário)

Parâmetro	Areia	Biogran®	Carbocol®
As	30,22	31,13	46,24
Cd	<2,74	<17,18	<18,05
Cr	<12,10	78,91	<28,20
Cu	<9,91	417,1	<23,12
Hg	0,34	41,87	68,24
Ni	<15,20	<33,80	<35,53
Pb	<24,20	276,5	<56,40
Zn	9,20	1471	74,44
Fe	15,47	10108	11183
Al	184,5	13817	9982
Sn	<82,21	<182,5	<191,8
TOTAL	[240-386[[26242-26475[[21354-21707[
Humidade ^(a)	0,03	8,11	7,60

^(a): (% m.s.)

A soma das fracções de cada parâmetro, para cada material, é apresentada na linha “TOTAL”. Esta caracterização permitiu determinar, respectivamente, cerca de 0,024%, 2,6% e 2,1% dos elementos minerais existentes na areia, na lama Biogran® e no carvão Carbocol®.

O intervalo apresentado, para indicação do teor total teve por base a definição do teor mínimo e do teor máximo, em cada material. Os extremos de cada intervalo foram obtidos do seguinte modo: o limite mínimo resultou da soma das concentrações dos elementos detectados no material; o limite máximo resultou da soma do valor do limite mínimo com os valores dos limites de quantificação dos elementos não detectados no digerido

Os dados, resultantes do presente trabalho experimental, permitem concluir que os valores da caracterização química efectuada à lama Biogran® coincidem, na sua maior parte, com os resultados indicados pelo produtor deste material. As excepções foram verificadas para os casos dos elementos arsénio, mercúrio e zinco, os quais apresentaram concentrações superiores às indicadas pela empresa Wessex Water®.

7.1.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LIXIVIADOS DO MATERIAL DO LEITO E DOS COMBUSTÍVEIS

Os resultados da caracterização físico-química dos três lixiviados dos resíduos que foram submetidos ao ensaio de incineração, a areia, a lama Biogran[®] e o carvão Carbocol[®], são apresentados no Quadro 7.4. Estes lixiviados foram produzidos de acordo com a descrição técnica indicada na norma europeia EN 12457-2.

Neste Quadro a concentração é apresentada, quando aplicável, de duas formas: a primeira exprime a massa, de um dado parâmetro, por unidade de volume do lixiviado (mg/litro); a segunda exprime a massa, de um dado parâmetro, por unidade de massa seca do resíduo (mg/kg).

Na areia não foi detectada a presença de metais pesados. A única excepção foi o arsénio. A presença de arsénio neste material poderá ter sido devida a contaminação após o processo de lavagem, ou poderá ter sido devido a um mau processo de lavagem.

No lixiviado produzido a partir do contacto com a lama Biogran[®] foi detectada a presença de cobre, zinco, níquel e ferro. O teor de sólidos dissolvidos totais (SDT) e a carência química em oxigénio foram os parâmetros que apresentaram os valores mais elevados nesses três materiais de partida, com teores de cerca de 51 e 57 g/kg, respectivamente. A condutividade foi, igualmente, a mais elevada entre os três materiais, com cerca de 1,3 mS/cm. O mesmo se verificou quanto à concentração de compostos fenólicos, com cerca de 11,8 mg/kg. Este material foi, ainda, o único onde se detectou a presença de cianetos, com 0,11 mg/L no lixiviado, o que corresponde a 11,8 mg/kg.

A presença destes elementos/compostos no lixiviado da lama Biogran[®] era expectável, dado que as lamas residuais urbanas resultam do tratamento de efluentes cuja composição apresenta os referidos elementos/compostos. De facto, os efluentes urbanos podem ser, e são-no frequentemente, de origem doméstica e industrial. Estes efluentes, em particular os industriais, são uma fonte de um conjunto variado de metais pesados e de compostos orgânicos.

Constatou-se, ainda, diferentes concentrações no lixiviado produzido pela lama Biogran[®], o que significa que se verificaram diferentes taxas de solubilização dos diversos parâmetros

estudados. Este comportamento à lixiviação foi verificado por Lopes (2002), quando efectuou diversos ensaios de caracterização deste material.

No lixiviado pelo carvão foi detectada a presença de níquel, zinco e ferro. Salienta-se o teor de SDT o menor entre os três materiais analisados. O pH do lixiviado produzido por este material destacou-se dos restantes pelo seu carácter ácido.

O comportamento à lixiviação relativo a estes três materiais será discutidas mais adiante.

Quadro 7.4 – Caracterização físico-química dos lixiviados, produzidos de acordo com a descrição técnica indicada pela norma europeia EN 12457-2, do material de leito e dos combustíveis (dados indicados em mg/L e mg/kg, salvo indicação em contrário)

Parâmetro	Areia		Biogran®		Carbocol®	
	mg/L	mg/kg (m.s.)	mg/L	mg/kg (m.s.)	mg/L	mg/kg (m.s.)
As	0,044	0,44	<0,003	<0,04	<0,003	<0,04
Cd	<0,03	<0,32	<0,03	<0,35	<0,03	<0,035
Cr	<0,05	<0,50	0,14	1,5	<0,05	<0,54
Cu	<0,04	<0,41	0,37	4,1	<0,04	<0,44
Sn	<0,43	<4,3	<0,43	<4,7	<0,43	<4,6
Hg	<0,001	<0,012	<0,001	<0,013	<0,001	<0,013
Ni	<0,06	<0,63	0,27	2,9	0,21	2,3
Pb	<0,1	<1,0	<0,1	<1,1	<0,1	<1,1
Zn	<0,01	<0,13	0,22	2,4	0,83	8,9
Fe	<0,06	<0,6	0,36	3,9	0,57	6,1
Al	<0,34	<3,4	<0,34	<3,7	<0,34	<3,7
Cr (VI)	<0,05	<0,5	0,09	1,0	<0,05	<0,540
pH *	8,87		7,51		3,62	
Condutividade **	3,8		1288		878	
SDT	1153	11542	4921	50847	832	8985
CQO ***	<9,7	<97,1	5188	56514	29,8	321
Comp. Fenólicos (C ₆ H ₅ OH ⁻)	0,07	0,7	1,08	11,8	<0,05	<0,54
Cianetos livres (CN ⁻)	<0,01	<0,13	0,108	1,18	<0,01	<0,14

m.s.: massa seca; *: (escala Sorensen); **: (µS/cm); *** (mg O₂/L ou mg O₂/kg)

7.1.4 CARACTERIZAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DOS LIXIVIADOS DO MATERIAL DO LEITO E DOS COMBUSTÍVEIS

Os resultados da caracterização ecotoxicológica dos três resíduos que foram submetidos ao ensaio de incineração são apresentados no Quadro 7.5. Esta caracterização baseia-se nos resultados obtidos nos lixiviados produzidos, por cada um dos materiais, de acordo com a descrição técnica indicada na norma europeia EN 12457-2. É indicado, neste Quadro, a “CE₅₀”. Este valor representa a concentração efectiva de lixiviado, em percentagem de diluição, que provoca a redução, em 50%: a) da mobilidade dos organismos da espécie *Daphnia magna*, num período de exposição de 48h; e b) da bioluminescência dos organismos da espécie *Vibrio fischeri*, num período de exposição de 30 min.

Quadro 7.5– Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados, produzidos de acordo com a descrição técnica indicada pela norma europeia EN 12457-2, do material de leito e dos combustíveis

Bio-indicador	<i>Daphnia magna</i>		<i>Vibrio fischeri</i>	
	CE ₅₀ – 48h (%)	UT	CE ₅₀ – 30 min (%)	UT
Areia	> 95	< 1,05	> 99	< 1,01
Biogran®	15,9	6,29	88,1	1,1
Carbocol®	16,2	6,2	47,8	2,1

A caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos a partir do contacto com a areia, com a lama Biogran® e com o carvão Carbocol® conduziu a resultados distintos. Os lixiviados da lama Biogran® e do carvão Carbocol® apresentaram níveis de ecotoxicidade idêntica relativamente ao bioindicador *D. magna*. No entanto, para o bioindicador *V. fischeri* tal não se verificou. A CE₅₀ do lixiviado da lama Biogran® foi de 88,1% e a do lixiviado do carvão Carbocol® foi de 47,8%.

O lixiviado produzido a partir do contacto com a areia, não permitiu definir uma CE₅₀, para qualquer um dos organismos estudados, devido à ausência de sintomas de ecotoxicidade.

7.2 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NOS ENSAIOS DE INCINERAÇÃO

7.2.1 QUANTIFICAÇÃO DA MASSA TOTAL NOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NOS ENSAIOS DE INCINERAÇÃO

7.2.1.1 QUANTIFICAÇÃO DA MASSA TOTAL NOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “A”

Tal como foi referido anteriormente, a equipa do DEECA/INETI procedeu à execução de quatro ensaios de incineração. São apresentados, seguidamente, os resultados obtidos na caracterização dos resíduos provenientes do ensaio de incineração denominado por ensaio “A”.

Apresentam-se, no Quadro 7.6, os resultados relativos à quantificação da massa total nas cinzas de fundo (escórias), nas cinzas do 1º ciclone (cinzas volantes) e nas cinzas do 2º ciclone (cinzas volantes).

Os ensaios de digestão e as determinações analíticas foram realizados de acordo com a metodologia anteriormente indicada.

A soma das fracções de cada um destes parâmetros, para cada um daqueles materiais, é indicada na linha “TOTAL” do Quadro 7.6. De acordo com estes dados, observa-se que a quantificação da massa total, aos parâmetros estudados, permitiu determinar cerca de 3,4%, 4,7% e 11,1% dos elementos presentes nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, respectivamente.

Pode-se afirmar, portanto, que, para os parâmetros analisados, a soma de concentrações de metais é mais elevada nas cinzas do 2º ciclone e menor nas escórias. Este facto encontra-se relacionado com a maior acumulação e enriquecimento, dos metais analisados, nas cinzas volantes, devido ao processo térmico e às características dos elementos químicos analisados. Este assunto será abordado mais adiante.

Quadro 7.6– Resultados obtidos na quantificação da massa total, nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, produzidos pelo ensaio de incineração “A” (concentrações em mg/kg m.s., salvo indicação em contrário)

Parâmetro	Escórias	Cinzas do 1º ciclone	Cinzas do 2º ciclone
As	<0,75	2,62	9,46
Cd	<7,53	11,35	28,53
Cr	134,2	435,3	718,9
Cu	450	799	1396
Hg	4,19	2,95	5,09
Ni	48,5	168,1	290,6
Pb	372	596,0	1115
Zn	1208	2340	13245
Fe	11131	9591	36433
Al	20976	33051	57462
Sn	117	<70,15	<138,56
TOTAL	[34441 – 34449[[47015 – 470859[[110704 - 110842[
Humidade ^(a)	0,20	0,64	0,90

^(a): (% m.s.)

7.2.1.2 QUANTIFICAÇÃO DA MASSA TOTAL NOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “B”

Apresentam-se, no Quadro 7.7, os resultados relativos à quantificação da massa total nas cinzas de fundo (escórias), nas cinzas do 1º ciclone (cinzas volantes) e nas cinzas do 2º ciclone (cinzas volantes), resultantes do ensaio “B”.

Os ensaios de digestão e as determinações analíticas foram realizados de acordo com a metodologia anteriormente indicada.

Quadro 7.7– Resultados obtidos na quantificação da massa total nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, produzidos pelo ensaio de incineração “B” (concentrações em mg/kg m.s.)

Parâmetro	Escórias	Cinzas do 1º ciclone	Cinzas do 2º ciclone
As	6,10	13,9	12,93
Cd	<14,9	<14,7	19,6
Cr	127,5	337,3	306,8
Cu	435,2	866	1027
Hg	8,47	8,93	8,32
Ni	67	238,3	178,3
Pb	178,3	674	1587
Zn	1434	2655	3039
Fe	11240	18318	29006
Al	16792	32986	42754
Sn	<158,2	<156,4	138,7
TOTAL	[30288- 30461]	[56097 – 56269]	78078
Humidade ^(a)	0,25	0,77	1,01

^(a): (% m.s.)

A soma das fracções de cada parâmetro, para cada material, é indicada na linha “TOTAL” do Quadro 7.7. De acordo com estes dados, verificou-se que a quantificação da massa total, aos parâmetros estudados, permitiu determinar cerca de 3,0%, 5,6% e 7,8% da massa dos elementos existentes nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, respectivamente. Pode-se afirmar, portanto, que, para os parâmetros analisados, a soma de concentrações de metais é mais elevada nas cinzas do 2º ciclone e menor nas escórias.

Este facto encontra-se relacionado com a maior acumulação e enriquecimento, dos metais analisados, nas cinzas volantes, devido ao processo térmico e às características dos elementos químicos analisados. Este assunto será abordado mais adiante.

7.2.1.3 QUANTIFICAÇÃO DA MASSA TOTAL NOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “C”

Apresentam-se, no Quadro 7.8, os resultados relativos à quantificação da massa total nas cinzas de fundo (escórias), nas cinzas do 1º ciclone (cinzas volantes) e nas cinzas do 2º ciclone (cinzas volantes), resultantes do ensaio de incineração denominado por “C”.

Os ensaios de digestão e as determinações analíticas foram realizados de acordo com a metodologia anteriormente indicada.

Quadro 7.8 – Resultados obtidos na quantificação da massa total nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, produzidos pelo ensaio de incineração “C” (concentrações em mg/kg m.s., salvo indicação em contrário)

Parâmetro	Escórias	Cinzas do 1º ciclone	Cinzas do 2º ciclone
As	3,09	4,99	5,33
Cd	<7,91	<11,99	<10,87
Cr	158,7	466,0	336
Cu	122,6	329,0	473
Hg	5,02	7,42	4,79
Ni	97,1	282,2	305
Pb	64	250,8	359,7
Zn	412,7	1211	1583
Fe	4871	26125	31754
Al	6067	33607	47784
Sn	<84,0	356,1	<1156
TOTAL	[11801 – 11893]	[62640 – 62652]	[82604 – 82731]
Humidade ^(a)	0,09	2,40	2,90

^(a): % m.s.

A soma das concentrações de cada parâmetro, para cada material, é indicada na linha “TOTAL” do Quadro 7.8. Face a estes dados, verificou-se que a quantificação da massa total, permitiu determinar cerca de 1,2%, 6,2% e 8,3% da massa dos elementos existentes nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, respectivamente. Tal como se verificou nos anteriores ensaios de incineração, registou-se que, considerando como universo os parâmetros analisados, a soma de concentrações de metais é mais elevada nas cinzas do 2º ciclone e menor nas escórias.

Este facto encontra-se relacionado com a maior acumulação e enriquecimento, dos metais analisados, nas cinzas volantes, devido ao processo térmico e às características dos elementos químicos analisados. Este assunto será abordado mais adiante.

7.2.1.4 QUANTIFICAÇÃO DA MASSA TOTAL NOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “D”

Apresentam-se, no Quadro 7.9, os resultados relativos à quantificação da massa total nas cinzas de fundo (escórias), nas cinzas do 1º ciclone (cinzas volantes) e nas cinzas do 2º ciclone (cinzas volantes), resultantes do ensaio de incineração denominado por “D”.

Os ensaios de digestão e as determinações analíticas foram realizados de acordo com a metodologia anteriormente indicada.

Quadro 7.9– Resultados obtidos na quantificação da massa total nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, produzidos pelo ensaio de incineração “D” (concentrações em mg/kg m.s., salvo indicação em contrário)

Parâmetro	Escórias	Cinzas do 1º ciclone	Cinzas do 2º ciclone
As	<0,78	6,22	2,86
Cd	<7,8	<14,96	<7,20
Cr	20,9	408,9	150,6
Cu	<9,98	70,6	72,0
Hg	7,42	0,841	2,43
Ni	<15,3	70,6	72,0
Pb	<24,3	<46,73	<22,5
Zn	72,5	338	362
Fe	2462	23952	21405
Al	6333	34434	38089
Sn	<82,7	<158,9	<76,4
TOTAL	[8896 – 9037]	[59282 – 59502]	[60156 – 60262]
Humidade ^(a)	0,04	4,50	5,09

^(a) : % m.s.

A soma das concentrações de cada parâmetro, para cada material, é indicada na linha “TOTAL” do Quadro 7.9. É possível constatar que a quantificação da massa total permitiu determinar cerca de 0,8%, 5,9% e 6,0% da massa dos elementos existentes nas escórias, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone, respectivamente. Tal como se verificou nos anteriores ensaios de incineração, registou-se que, considerando como universo os parâmetros analisados, a soma de concentrações de metais é mais elevada nas cinzas do 2º ciclone e menor nas escórias.

Este facto encontra-se relacionado com a maior acumulação e enriquecimento, dos metais analisados, nas cinzas volantes, devido ao processo térmico e às características dos elementos químicos analisados. Este assunto será abordado mais adiante.

7.2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LIXIVIADOS DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NOS ENSAIOS DE INCINERAÇÃO

Cada ensaio de incineração produziu, tal com já foi referido, três tipos de resíduos: 1) escórias; 2) cinzas do 1º ciclone; e 3) cinzas do 2º ciclone. Cada tipo de resíduo foi submetido a um ensaio de lixiviação, de acordo com a metodologia anteriormente descrita.

Cada um dos lixiviados foi submetido a uma caracterização físico-química aos seguintes parâmetros: arsénio, cádmio, crómio, cobre, estanho, mercúrio, níquel, chumbo, zinco, ferro, alumínio, crómio (VI), pH, condutividade, sólidos dissolvidos totais (SDT), carência química de oxigénio (CQO), compostos fenólicos e cianetos livres.

O critério para a escolha destes parâmetros encontra-se relacionado, tal como já havia sido referido, com o objectivo do presente trabalho experimental: a comparação entre os limites de concentração, dos diversos parâmetros indicados no documento do Ministério Francês do Ambiente, “Criterion and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity: proposal” (CEMWE), e a concentração desses parâmetros nos lixiviados.

7.2.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LIXIVIADOS DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “A”

Os resultados da caracterização físico-química dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio de incineração “A” são apresentados no Quadro 7.10. Neste Quadro a concentração é apresentada, quando aplicável, de duas formas: a primeira exprime a massa, de um dado parâmetro, por unidade de volume do lixiviado (mg/litro); a segunda exprime a massa, de um dado parâmetro, por unidade de massa seca do resíduo (mg/kg).

Os lixiviados foram produzidos de acordo com a descrição técnica indicada na norma europeia EN 12457-2. A descrição técnica desta norma foi indicada anteriormente.

Quadro 7.10– Resultados da caracterização dos lixiviados produzidos pelas escórias, pelas cinzas do 1º ciclone e pelas cinzas do 2º ciclone produzidas no ensaio de incineração “A” (valores de concentração em mg/L ou mg/kg, salvo indicação em contrário)

Parâmetro	Escórias		Cinzas do 1º ciclone		Cinzas do 2º ciclone	
	mg/l	mg/kg (m.s.)	mg/l	mg/kg (m.s.)	mg/l	mg/kg (m.s.)
As	0,017	0,17	<0,003	<0,03	<0,003	<0,03
Cd	<0,03	<0,32	<0,03	<0,32	<0,03	<0,32
Cr	<0,05	<0,50	0,16	1,6	0,52	5,3
Cu	<0,04	<0,41	<0,04	<0,41	<0,04	<0,41
Sn	<0,43	<4,3	<0,43	<4,3	<0,43	<4,3
Hg	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01
Ni	<0,06	<0,63	<0,06	<0,63	<0,06	<0,64
Pb	<0,1	<1,0	<0,1	<1,0	<0,1	<1,0
Zn	<0,01	<0,13	0,016	0,16	<0,01	<0,13
Fe	0,08	0,82	<0,06	<0,60	<0,06	<0,61
Al	2,60	26,1	1,81	18,2	0,70	7,11
Cr (VI)	<0,05	<0,50	0,11	1,1	0,41	4,2
pH *	10,08		11,15		8,42	
Condutividade **	501		890		1015	
SDT	532	5335	748	7535	984	9938
CQO ***	28,3	284	11	111	16	162
Comp. Fenólicos (C ₆ H ₅ OH)	<0,05	<0,5	<0,05	<0,5	0,14	1,41
Cianetos livres (CN ⁻)	<0,01	<0,13	0,016	0,17	<0,01	<0,13

m.s.: massa seca; *: (escala Sorensen); **: (µS/cm); *** (mg O₂/L ou mg O₂/kg)

No lixiviado produzido a partir das escórias provenientes do ensaio de incineração “A”, e no que diz respeito aos metais, foi detectado a presença de arsénio, ferro e alumínio. O pH do lixiviado apresentou características alcalinas e a condutividade foi a menor entre os três lixiviados produzidos, com cerca de 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A CQO foi a maior entre os três lixiviados, possivelmente pelo facto de as escórias conterem, comparativamente com as cinzas volantes, um maior teor de compostos “inqueimados” quimicamente oxidáveis.

Relativamente ao lixiviado produzido pelas cinzas do 1º ciclone, foi detectada a presença de alumínio e zinco. Os valores de pH e de condutividade do lixiviado foram superiores aos valores encontrados no lixiviado produzido pelas escórias, com valores de cerca de 11,2 e 890 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente.

As cinzas do 2º ciclone produziram um lixiviado onde foi detectado a presença de crómio e alumínio. O valor de pH foi o menor entre os três lixiviados, com um valor de cerca de 8,4. A condutividade foi, no entanto, a mais elevada entre os lixiviados deste ensaio de incineração, com cerca de 1015 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Neste lixiviado foi detectado, ainda, a presença de compostos fenólicos.

O teor de SDT registou um aumento ao longo do sistema de incineração, isto é, observou-se um aumento de SDT no lixiviado das escórias para o lixiviado das cinzas do 1º ciclone e deste para o lixiviado das cinzas do 2º ciclone.

7.2.2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LIXIVIADOS DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “B”

Os resultados da caracterização físico-química dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio de incineração “B” são apresentados no Quadro 7.11. Neste Quadro a concentração é apresentada, quando aplicável, de duas formas: a primeira exprime a massa, de um dado parâmetro, por unidade de volume do lixiviado (mg/litro); a segunda exprime a massa, de um dado parâmetro, por unidade de massa seca do resíduo (mg/kg).

Os lixiviados foram produzidos de acordo com a descrição técnica indicada na norma europeia EN 12457-2. A descrição técnica desta norma foi indicada anteriormente.

Quadro 7.11– Resultados da caracterização dos lixiviados produzidos pelas escórias, pelas cinzas do 1º ciclone e pelas cinzas do 2º ciclone produzidas no ensaio de incineração “B” (valores de concentração em mg/L ou mg/kg, salvo indicação em contrário)

Parâmetro	Escórias		Cinzas do 1º ciclone		Cinzas do 2º ciclone	
	mg/l	mg/kg (m.s.)	mg/l	mg/kg (m.s.)	mg/l	mg/kg (m.s.)
As	<0,003	<0,032	<0,003	<0,032	0,051	0,52
Cd	<0,03	<0,32	<0,03	<0,32	<0,03	<0,32
Cr	<0,05	<0,50	<0,05	<0,50	0,09	0,91
Cu	<0,04	<0,41	<0,04	<0,41	<0,04	<0,41
Sn	<0,43	<4,3	<0,43	<4,3	<0,43	<4,3
Hg	<0,001	<0,012	<0,001	<0,012	<0,001	<0,012
Ni	<0,06	<0,63	<0,06	<0,64	<0,06	<0,64
Pb	<0,1	<1,0	<0,1	<1,0	<0,1	<1,0
Zn	0,14	1,4	<0,01	<0,13	<0,01	<0,13
Fe	1,24	12,4	<0,06	<0,61	<0,06	<0,61
Al	5,7	57	2,9	29	<0,34	<3,4
Cr (VI)	<0,05	<0,50	<0,05	<0,51	0,07	0,75
pH *	10,05		11,32		8,02	
Condutividade **	720		972		1382	
SDT	809	8110	957	9652	156	1575
CQO ***	11	110	11	111	16,6	168
Comp. Fenólicos (C ₆ H ₅ OH)	<0,05	<0,50	<0,05	<0,50	<0,05	<0,51
Cianetos livres (CN ⁻)	<0,01	<0,13	0,014	0,14	<0,01	<0,13

m.s.: massa seca; *: (escala Sorensen); **: (µS/cm); *** (mg O₂/L ou mg O₂/kg)

No lixiviado produzido a partir das escórias originadas do ensaio de incineração “B”, e relativamente aos metais, foi detectado a presença de zinco, ferro e alumínio. O pH do lixiviado apresentou características alcalinas e a condutividade foi a menor entre os três lixiviados produzidos, com um valor de 720 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Relativamente ao lixiviado produzido pelas cinzas do 1º ciclone, foi detectada a presença de alumínio. Os valores de pH e de condutividade do lixiviado foram superiores aos valores encontrados no lixiviado produzido pelas escórias, com valores de cerca de 11,3 e 972 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. O valor da CQO neste lixiviado foi semelhante ao valor de CQO detectado no lixiviado produzido pelas escórias. No lixiviado pelas cinzas do 1º ciclone foi detectado, ainda, a presença de cianetos. Este teor foi, no entanto, semelhante ao limite de quantificação do método aplicado.

As cinzas do 2º ciclone produziram um lixiviado onde foi detectado a presença de arsénio. O valor de pH foi o menor entre os três lixiviados, com um valor de cerca de 8,0. A condutividade foi a maior entre os lixiviados, com valores de 1382 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

O teor de SDT registou um aumento ao longo do sistema de incineração, isto é, observou-se um aumento de SDT no lixiviado das escórias para o lixiviado das cinzas do 1º ciclone e deste para o lixiviado das cinzas do 2º ciclone.

7.2.2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LIXIVIADOS DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “C”

Os resultados da caracterização físico-química dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio de incineração “C” são apresentados no Quadro 7.12. Neste Quadro a concentração é apresentada, quando aplicável, de duas formas: a primeira exprime a massa, de um dado parâmetro, por unidade de volume do lixiviado (mg/litro); a segunda exprime a massa, de um dado parâmetro, por unidade de massa seca do resíduo (mg/kg).

Os lixiviados foram produzidos de acordo com a descrição técnica indicada na norma europeia EN 12457-2. A descrição técnica desta norma foi indicada anteriormente.

Quadro 7.12– Resultados da caracterização dos lixiviados produzidos pelas escórias, pelas cinzas do 1º ciclone e pelas cinzas do 2º ciclone provenientes do ensaio de incineração “C” (valores de concentração em mg/L ou mg/kg, salvo indicação em contrário)

Parâmetro	Escórias		Cinzas do 1º ciclone		Cinzas do 2º ciclone	
	mg/l	mg/kg (m.s.)	mg/l	mg/kg (m.s.)	mg/l	mg/kg (m.s.)
As	<0,003	<0,03	<0,003	<0,03	<0,003	<0,03
Cd	<0,03	<0,32	<0,03	<0,33	<0,03	<0,32
Cr	0,13	1,3	1,5	15	1,9	20
Cu	<0,04	<0,41	<0,04	<0,42	<0,04	<0,42
Sn	<0,43	<4,3	<0,43	<4,4	<0,43	<4,4
Hg	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01
Ni	<0,06	<0,63	<0,06	<0,64	0,26	2,7
Pb	<0,1	<1,0	<0,1	<1,0	<0,1	<1,0
Zn	<0,01	<0,13	<0,01	<0,13	0,04	0,38
Fe	0,3	3,3	<0,004	<0,04	<0,004	<0,4
Al	1,4	14	1,0	10	<0,34	<3,5
Cr (VI)	0,08	0,83	1,1	11	1,2	12
pH *	10,41		8,31		7,25	
Condutividade **	375		1310		1348	
SDT	376	3765	1685	17298	1611	16623
CQO ***	16,5	165	9,9	102	9,9	102
Comp. Fenólicos (C ₆ H ₅ OH)	<0,05	<0,5	0,14	1,44	<0,05	<0,52
Cianetos livres (CN ⁻)	<0,01	<0,13	<0,01	<0,13	<0,01	<0,13

m.s.: massa seca; *: (escala Sorensen); **: (μS/cm); *** (mg O₂/L ou mg O₂/kg)

No lixiviado produzido a partir das escórias geradas no ensaio de incineração “C” foram detectados dois elementos metálicos, o ferro e o alumínio. O pH do lixiviado apresentou características alcalinas e a condutividade foi a menor entre os três lixiviados produzidos, com um valor de 375 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A CQO foi a maior entre os três lixiviados, possivelmente pelo facto de as escórias conterem, comparativamente com as cinzas volantes, um maior teor de compostos “inqueimados” e quimicamente oxidáveis.

Relativamente ao lixiviado produzido pelas cinzas do 1º ciclone, foi detectada a presença de crómio e de alumínio. O valor de condutividade neste lixiviado (1310 $\mu\text{S}/\text{cm}$) foi superior ao valor encontrado no lixiviado produzido pelas escórias. Foi detectada a presença de compostos fenólicos.

As cinzas do 2º ciclone produziram um lixiviado onde foi detectado a presença de crómio, níquel e zinco. O valor de pH foi o menor entre os três lixiviados, com um valor de cerca de 7,3.

A condutividade, a CQO e os SDT foram semelhantes nos lixiviados produzidos a partir das cinzas volantes.

Não foi detectada a presença de compostos de cianeto em nenhum dos três tipos de lixiviados produzidos.

7.2.2.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LIXIVIADOS DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “D”

Os resultados da caracterização físico-química dos lixiviados dos resíduos produzidos no ensaio de incineração “D” são apresentados no Quadro 7.13. Neste Quadro a concentração é apresentada, quando aplicável, de duas formas: a primeira exprime a massa, de um dado parâmetro, por unidade de volume do lixiviado (mg/litro); a segunda exprime a massa, de um dado parâmetro, por unidade de massa seca do resíduo (mg/kg).

Os lixiviados foram produzidos de acordo com a descrição técnica indicada na norma europeia EN 12457-2. A descrição técnica desta norma foi indicada anteriormente.

Quadro 7.13– Resultados da caracterização dos lixiviados produzidos pelas escórias, pelas cinzas do 1º ciclone e pelas cinzas do 2º ciclone provenientes do ensaio de incineração “D” (valores de concentração em mg/L ou mg/kg, salvo indicação em contrário)

Parâmetro	Escórias		Cinzas do 1º ciclone		Cinzas do 2º ciclone	
	mg/l	mg/kg (m.s.)	mg/l	mg/kg (m.s.)	mg/l	mg/kg (m.s.)
As	<0,003	<0,03	<0,003	<0,03	<0,003	<0,03
Cd	<0,03	<0,32	<0,03	<0,34	<0,03	<0,34
Cr	<0,05	<0,50	0,16	1,7	<0,05	<0,53
Cu	<0,04	<0,41	0,09	0,89	<0,04	<0,43
Sn	<0,43	<4,3	<0,43	<4,5	<0,43	<4,5
Hg	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01
Ni	<0,06	<0,63	<0,06	<0,66	0,51	5,3
Pb	<0,1	<1,0	<0,1	<1,0	<0,1	<1,1
Zn	<0,01	<0,13	0,06	0,63	0,73	7,8
Fe	<0,06	<0,60	<0,06	<0,63	<0,06	<0,63
Al	1,0	11	<0,34	<3,6	<0,34	<3,6
Cr (VI)	<0,05	<0,50	0,13	1,3	<0,05	<0,53
pH *	10,82		7,59		6,76	
Condutividade **	177		1660		1472	
SDT	178	1781	1965	20619	2228	23511
CQO ***	9,9	99	9,2	97	9,2	97
Comp. Fenólicos (C ₆ H ₅ OH)	<0,05	<0,50	<0,05	<0,52	<0,05	<0,53
Cianetos livres (CN ⁻)	<0,01	<0,13	<0,01	<0,14	<0,01	<0,14

m.s.: massa seca; *: (escala Sorensen); **: (µS/cm); *** (mg O₂/L ou mg O₂/kg)

No lixiviado produzido a partir das escórias resultantes do ensaio de incineração “D”, e no que respeita ao teor de metais, apenas foi detectado alumínio. O pH do lixiviado apresentou características alcalinas, 10,8, e a condutividade foi a menor entre os três lixiviados produzidos, com um valor de 177 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Relativamente ao lixiviado produzido pelas cinzas do 1º ciclone, foi detectada a presença de crómio, de cobre e de zinco. O valor de condutividade neste lixiviado (1660 $\mu\text{S}/\text{cm}$) foi superior ao valor encontrado nos lixiviados produzidos pelas escórias e pelas cinzas do 2º ciclone.

As cinzas do 2º ciclone produziram um lixiviado onde foi detectado a presença de níquel e de zinco. O valor de pH foi o menor entre os três lixiviados, com um valor de cerca de 6,8.

A condutividade, a CQO e os SDT apresentaram valores semelhantes nos lixiviados produzidos a partir das cinzas volantes. O valor da CQO foi, aliás, semelhante nos três tipos de lixiviados.

Não foi detectada a presença de compostos de cianeto em nenhum dos três tipos de lixiviados produzidos.

7.2.3 CARACTERIZAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DOS LIXIVIADOS DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NOS ENSAIOS DE INCINERAÇÃO

Os três tipos de resíduos produzidos em cada ensaio de incineração, foram, tal como já foi referido, sujeito a um ensaio de lixiviação, de acordo com a metodologia anteriormente descrita. Para além da caracterização físico-química foi efectuada a caracterização ecotoxicológica dos lixiviados, recorrendo aos indicadores *Vibrio fischeri* e *Daphnia magna*. A opção de escolha destes indicadores foi baseada no documento do Ministério Francês do Ambiente, “Criterion and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity: proposal” (CEMWE), dado que este documento define valores-limite, nos lixiviados, nestes ensaios ecotoxicológicos.

7.2.3.1 CARACTERIZAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DOS LIXIVIADOS DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “A”

No Quadro 7.14 são apresentados os resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “A”. Neste Quadro são apresentados, para cada um dos indicadores, a CE_{50} e a respectiva Unidade de Toxicidade (UT). A UT representa o inverso da CE_{50} multiplicada por cem por cento.

Quadro 7.14– Resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “A”

Lixiviado	<i>D. magna</i>		<i>V. fischeri</i>	
	CE_{50} 48 h (%)	UT	CE_{50} 30min (%)	UT
Escórias	39,3	2,5	>99,0	<1,01
Cinzas 1º ciclone	10,0	10,0	24,2	4,1
Cinzas 2º ciclone	>95,0	<1,05	>99,0	<1,01

Os valores obtidos permitem concluir que o lixiviado produzido pelas cinzas do 2º ciclone não conduziu a efeitos ecotóxicos agudos, quantificáveis pelo parâmetro proposto, sobre os organismos estudados. O lixiviado que apresentou efeitos ecotóxicos agudos mais graves foi o produzido pelas cinzas do 1º ciclone. O lixiviado produzido a partir do contacto com as escórias conduziu a resultados divergentes entre os dois bio-indicadores. A bactéria *V. fischeri* não se mostrou, nestas condições, susceptível ao contacto com o lixiviado (CE_{50} 30min > 99%). Por oposição, o micro-crustáceo *D. magna* revelou-se sensível à presença deste lixiviado, apresentando um valor de CE_{50} 48h de 10,0%.

7.2.3.2 CARACTERIZAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DOS LIXIVIADOS DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “B”

No Quadro 7.15 são apresentados os resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “B”. Neste Quadro são apresentados, para cada um dos indicadores, a CE_{50} e a respectiva Unidade de Toxicidade (UT).

Quadro 7.15– Resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “B”

Lixiviado	<i>D. magna</i>		<i>V. fischeri</i>	
	CE ₅₀ 48h (%)	UT	CE ₅₀ 30min (%)	UT
Escórias	21,3	4,7	>99,0	<1,01
Cinzas 1º ciclone	14,7	6,8	22,7	4,4
Cinzas 2º ciclone	>95,0	<1,05	>99,0	<1,01

Os valores obtidos revelam que o lixiviado produzido pelas cinzas do 2º ciclone não conduziu a efeitos ecotóxicos agudos, quantificáveis pelo parâmetro proposto, sobre os organismos estudados. O lixiviado que apresentou maiores efeitos ecotóxicos agudos foi o produzido pelas cinzas do 1º ciclone. O lixiviado produzido a partir do contacto com as escórias conduziu a resultados distintos entre os dois organismos estudados. A bactéria *V. fischeri* não se mostrou sensível ao contacto com o lixiviado (CE₅₀ 30min > 99%). Por posição, o micro-crustáceo *D. magna* revelou-se sensível à presença deste lixiviado, sendo um indicador desta sensibilidade a CE₅₀ 48h de 14,7%.

7.2.3.3 CARACTERIZAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DOS LIXIVIADOS DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “C”

No Quadro 7.16 são apresentados os resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “C”. Neste Quadro são apresentados, para cada um dos indicadores, a CE₅₀ e a respectiva Unidade de Toxicidade (UT).

Quadro 7.16– Resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “C”

Lixiviado	<i>D. magna</i>		<i>V. fischeri</i>	
	CE ₅₀ 48h (%)	UT	CE ₅₀ 30min (%)	UT
Escórias	44,9	2,2	>99,0	<1,01
Cinzas 1º ciclone	57,6	1,7	>99,0	<1,01
Cinzas 2º ciclone	66,5	1,5	>99,0	<1,01

Os valores obtidos revelam que nenhum dos lixiviados produzidos conduziu a efeitos ecotóxicos agudos sobre o organismo *V. fischeri*. O lixiviado que apresentou maiores efeitos ecotóxicos agudos, sobre o indicador *D. magna*, foi o produzido pelas escórias e o que apresentou menores efeitos ecotóxicos agudos foi o lixiviado das cinzas do 2º ciclone.

7.2.3.4 CARACTERIZAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DOS LIXIVIADOS DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “D”

No Quadro 7.17 são apresentados os resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “D”. Neste Quadro são apresentados, para cada um dos indicadores, a CE₅₀ e a respectiva Unidade de Toxicidade (UT).

Quadro 7.17– Resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos no ensaio de incineração “D”

Lixiviado	<i>D. magna</i>		<i>V. fischeri</i>	
	CE ₅₀ 30min (%)	UT	CE ₅₀ 30min (%)	UT
Escória	>95,0	<1,05	47,3	2,1
Cinza 1º ciclone	42,5	2,4	>99,0	<1,01
Cinza 2º ciclone	>95,0	<1,05	>99,0	<1,01

Os valores obtidos indicam que o lixiviado produzido pelas cinzas do 2º ciclone não produziu efeitos ecotóxicos agudos, quantificáveis com o parâmetro indicado, sobre os dois organismos alvo. Constatou-se, ainda, que o organismo *D. magna* foi mais sensível ao lixiviado produzido pelas cinzas do 1º ciclone e que organismo *V. fischeri* foi mais sensível ao lixiviado produzido pelas escórias.

7.3 BREVE COMENTÁRIO AOS RESULTADOS

Os ensaios realizados permitiram verificar a existência de dissemelhanças, em termos de composição físico-química e em termos de comportamento à lixiviação, mais ou menos significativas, entre o material do leito, os combustíveis e os resíduos gerados na incineração destes.

Por uma questão de organização do presente documento, optou-se por aprofundar a análise a estes dados mais pormenor no capítulo seguinte.

8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A caracterização dos resíduos e a discussão dos resultados experimentais foram orientadas de modo a responder a cinco objectivos, alguns dos quais se encontram inter-relacionados. Resumidamente, os cinco objectivos fixados foram os seguintes:

- 1) Estabelecer o balanço de massa de cada ensaio de incineração e definir a partição dos metais no leito (através da caracterização química das cinzas de fundo) e nos 1º e 2º ciclones (através da caracterização química das cinzas do 1º e 2º ciclones, respectivamente);
- 2) Ordenar as amostras, de acordo com um Índice Químico Efectivo (IQE) e de um Índice Químico Potencial (IQP), definidos em função da composição dos lixiviados e de acordo com a quantificação da massa total, respectivamente;
- 3) Classificar das amostras de acordo com o seu carácter tóxico/ecotóxico;
- 4) Verificar a eventual influência dos parâmetros físico-químicos analisados sobre os organismos estudados;
- 5) Verificar a eventual influência do pH na solubilização dos metais determinados.

Para responder a estas questões, dividiu-se a discussão dos resultados em dois temas distintos. O primeiro aborda o comportamento dos metais nos quatro ensaios de incineração realizados. Pretendeu-se avaliar o comportamento de cada metal analisado, desde a sua origem a partir do material do leito e do combustível, até ao seu destino final, através da sua retenção nas cinzas ou da emissão para a atmosfera.

O segundo tema encontra-se relacionado com as características dos lixiviados. Serão abordados temas como a composição dos lixiviados, a toxicidade e a ecotoxicidade dos lixiviados, o estudo do efeito dos parâmetros físico-químicos sobre organismos vivos e a avaliação da influência do pH na solubilidade dos metais analisados.

Procurar-se-á, ainda, efectuar análises globais que permitam a integração dos diversos resultados obtidos.

8.1 COMPORTAMENTO DOS METAIS NOS ENSAIOS DE INCINERAÇÃO REALIZADOS

Tal como foi referido, um dos objectivos dos ensaios experimentais era o de quantificar a introdução no sistema de um dado conjunto de metais pesados, provenientes do material do leito e do combustível em cada ensaio de incineração e, ainda, avaliar o comportamento, nos ensaios de incineração, desse conjunto de metais pesados, através da sua quantificação nas escórias e nas cinzas dos 1º e 2º ciclones. Este exercício permitiu estimar, por diferença, a emissão, desses metais pesados, para a atmosfera.

Deste modo, neste capítulo, procedeu-se: 1) à quantificação da massa, de cada elemento estudado, nos materiais de partida (material do leito e combustível) e nos materiais resultantes de cada ensaio de incineração (escórias e cinzas do 1º e 2º ciclones); e 2) à distribuição percentual, de cada elemento estudado, nas escórias, cinzas do 1º ciclone e cinzas do 2º ciclone, produzidas em cada ensaio de incineração.

8.1.1 BALANÇOS DE MASSA RELATIVAMENTE AOS ENSAIOS DE INCINERAÇÃO REALIZADOS

8.1.1.1 *BALANÇO DE MASSA DO ENSAIO DE INCINERAÇÃO “A”*

8.1.1.1.1 *BALANÇO DE MASSA POR ELEMENTO*

Os resíduos resultantes do ensaio de incineração “A” apresentaram os quantitativos de tipos de resíduos indicados no Quadro 8.1. Na segunda coluna é indicada a massa de cada um desses resíduos. Na terceira coluna é indicada a percentagem da massa de cada um deles. Por exemplo, o valor 80,9% foi obtido através do seguinte cálculo: $31,44/(31,44+6,09+1,32)*100$. Na quarta coluna é indicada a percentagem da massa do resíduo relativamente à soma das massas iniciais de material do leito e de combustível. Por exemplo, o valor 39,4% foi obtido através da seguinte fórmula: $31,44/79,86*100$, na qual 79,86 representa a massa, em kg, resultante da soma das massas de material do leito e de combustível, aplicadas no ensaio “A”.

Quadro 8.1 – Massa de cada um dos tipos de resíduos produzidos no ensaio “A” e respectiva percentagem

Tipo de resíduo	Massa (kg ms)	% do total de cada tipo de resíduo	% da massa inicial de ML + Comb
Escórias	31,44	80,9	39,4
Cinzas do 1º ciclone	6,09	15,7	7,6
Cinzas do 2º ciclone	1,32	3,4	1,7


ms: massa seca; ML: material do leito; Comb: Combustível

Do exame deste Quadro foi possível constatar que a grande percentagem de resíduos produzidos ficou retido no leito como cinza de fundo (escória). O resíduo com menor expressão foi a cinza do 2º ciclone.

Apresenta-se, em seguida, um esquema que pretende esclarecer o comportamento dos metais analisados nos materiais e resíduos provenientes do ensaio de incineração “A”. São indicados quatro valores, em três colunas distintas.

Na primeira coluna é indicada a massa introduzida no reactor, através do material do leito e do combustível. Na segunda coluna identifica-se o elemento a que se referem os dados. Na terceira coluna é indicada a soma das massas de cada elemento, nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclone (este exercício foi possível porque foi quantificada a massa total de escórias e de cinzas volantes produzidas neste ensaio).

Na quarta coluna é apresentada a estimativa da emissão para a atmosfera, em valores mássicos e percentuais (entre parêntesis), de cada elemento analisado. Os valores em massa indicados na quarta coluna foram obtidos através dos seguintes exercícios: massa do elemento “X” indicada na primeira coluna subtraída da massa, desse elemento, indicada na terceira coluna. Os valores em percentagem foram calculados com base nos seguintes cálculos: massa emitida para a atmosfera dividida pela massa introduzida no sistema, através do material do leito e dos combustíveis, multiplicada por cem.



Entrada		Saída	
L + Comb		Esc + CV	Atmosfera
2472	As	52	2420 (97,9%)
1140	Cd	344	796 (69,8%)
<u>5228</u>	<u>Cr</u>	<u>7821</u>	?
26764	Cu	20850	5914 (77,9%)
2676	Hg	156	2520 (94,2%)
<u>2400</u>	<u>Ni</u>	<u>2933</u>	?
18023	Pb	16797	1226 (6,8%)
93966	Zn	69743	24223 (25,8)
644993	Fe	456559	188434 (29,2%)
<u>884310</u>	<u>Al</u>	<u>936798</u>	?
12963	Sn	4304	8659 (66,8%)

Figura 8.1 – Balanço de massa ao ensaio de incineração “A” (massa introduzida através do material do leito (L) e do combustível (Comb.), massa detectada nas escórias (Esc) e nas cinzas volantes (CV) e massa emitida para a atmosfera, em mg e percentagem)

Da análise da Figura 8.1 foi possível retirar várias ilações. Registou-se a introdução, no sistema, de massas distintas dos diversos elementos analisados. Os elementos introduzidos podem-se agrupar em conjuntos distintos, de acordo com a massa envolvida: 1) o conjunto formado pelo As, Cd e Hg, Ni e Cr, com valores de massa introduzida entre 1140 e 5228 mg; 2) o conjunto formado pelo Cu, o Pb e o Sn, com valores de massa introduzida entre 12963 e 26764 mg; 3) o Zn, com um valor de massa introduzida de 93966 mg; e 4) o Fe e o Al, com valores de massa introduzida entre 644993 e 884310 mg.

Se se admitir a formação de agrupamentos dos elementos, em função da percentagem de perda para a atmosfera, poder-se-ia, então, considerar os seguintes conjuntos: 1) o Hg e As, com valores de perda para a atmosfera variando entre 94,2 e 97,9%; 2) o Cd, o Cu e o Sn, com valores de perda para a atmosfera variando entre 66,8 e 77,9%; 3) o Zn e Fe, com valores de perda para a atmosfera variando entre 25,8 e 29,2%; e 4) Pb, com um valor de perda para a atmosfera de 6,8%.

Uma outra observação que se pode retirar da Figura 8.1 encontra-se relacionada com os elementos Cr, Ni e Al. Os valores de massa, de cada um destes elementos, introduzidos pelo

material do leito e pelo combustível, são inferiores aos valores de massa registados nos resíduos produzidos neste ensaio de incineração. Este facto poderá resultar de dois factores: 1) do desgaste do material refractário do reactor e /ou de outros órgãos; e/ou 2) da contaminação prévia do reactor e dos seus órgãos por estes elementos. Este problema, detectável apenas quando se procede ao balanço de massas ao sistema de incineração, foi identificado por Corella e Toledo (2000) nos trabalhos que efectuaram, envolvendo a incineração de lamas em sistemas de leito fluidizado.

8.1.1.1.2 PARTIÇÃO, POR ELEMENTO ANALISADO, NOS MATERIAIS DO LEITO E DOS 1º E 2º CICLONES

Nesta fase pretendeu-se indicar a distribuição percentual da massa de cada elemento estudado nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclones, resultantes do ensaio de incineração “A”. De modo a facilitar a compreensão dos valores indicados, apresenta-se a explicação para os valores referentes a um dos elementos analisados, o arsénio. Este elemento apresentou a seguinte distribuição percentual: 45% nas escórias, 31% nas cinzas do 1º ciclone e 24% nas cinzas do 2º ciclone. Isto significa, portanto, que dos 52 miligramas (indicado na Figura 8.1) quantificadas no conjunto das escórias e cinzas volantes, 45% desta massa encontrava-se nas escórias (cerca de 23,4 mg), 31% desta massa encontrava-se nas cinzas do 1º ciclone (cerca de 16,1 mg) e 24% desta massa encontrava-se nas cinzas do 2º ciclone (cerca de 12,5 mg).

Indica-se, na Figura 8.2 à Figura 8.12, a distribuição em massa dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Al, Fe e Sn, nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclone produzidas no ensaio “A”.

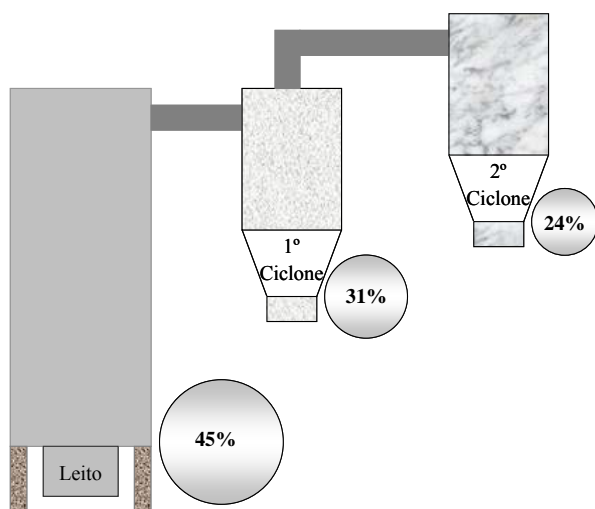


Figura 8.2 - Distribuição do As, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "A"

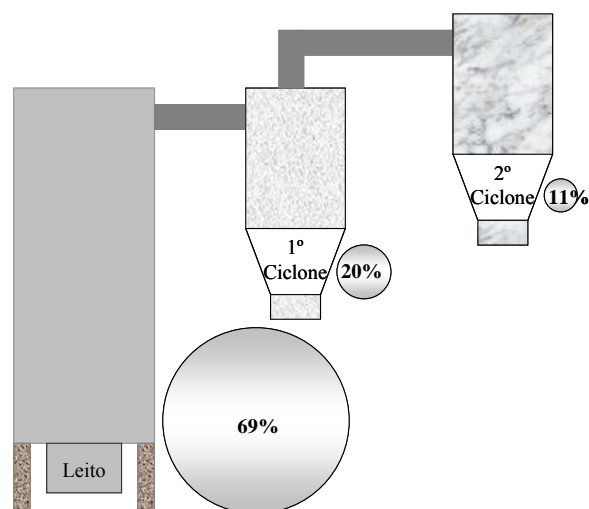


Figura 8.3 - Distribuição do Cd, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "A"

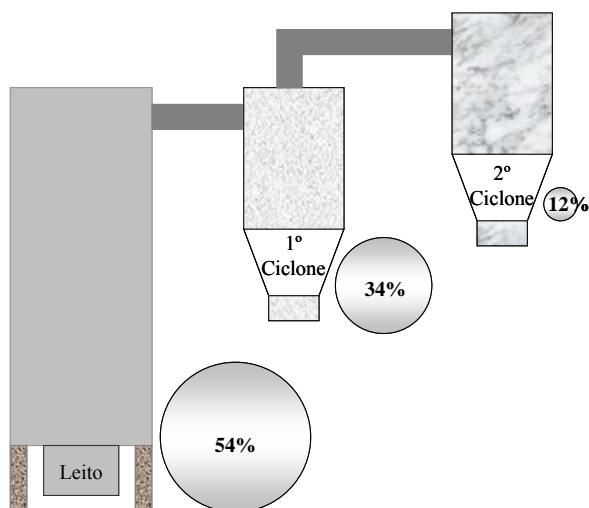


Figura 8.4 - Distribuição do Cr, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "A"

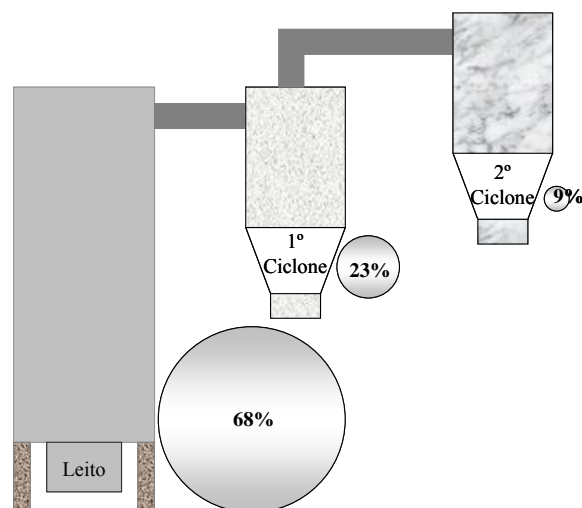


Figura 8.5 - Distribuição do Cu, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "A"

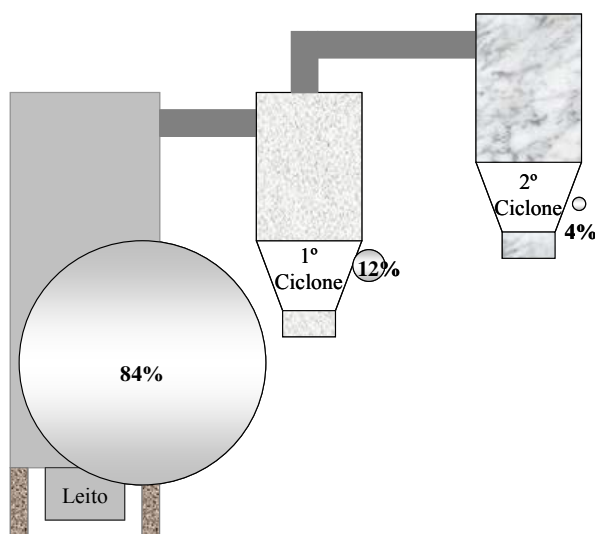


Figura 8.6 - Distribuição do Hg, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "A"

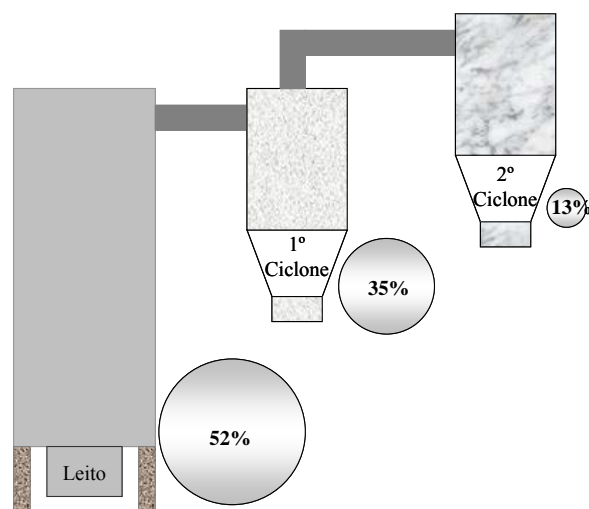


Figura 8.7 - Distribuição do Ni, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "A"

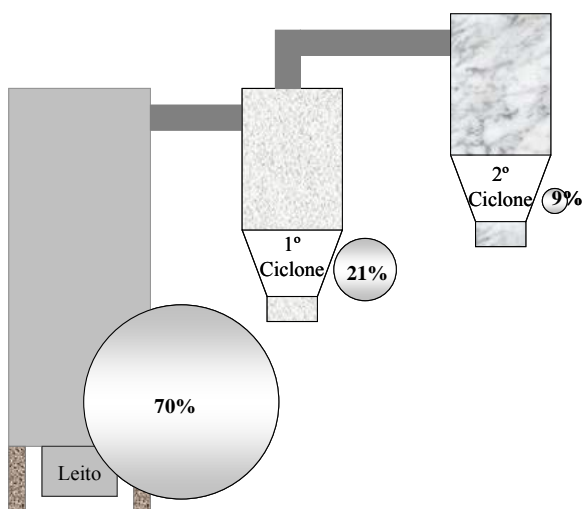


Figura 8.8 - Distribuição do Pb, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "A"

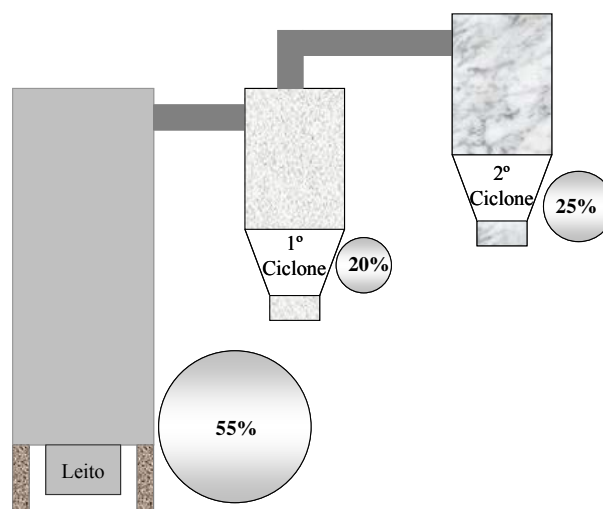


Figura 8.9 - Distribuição do Zn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "A"

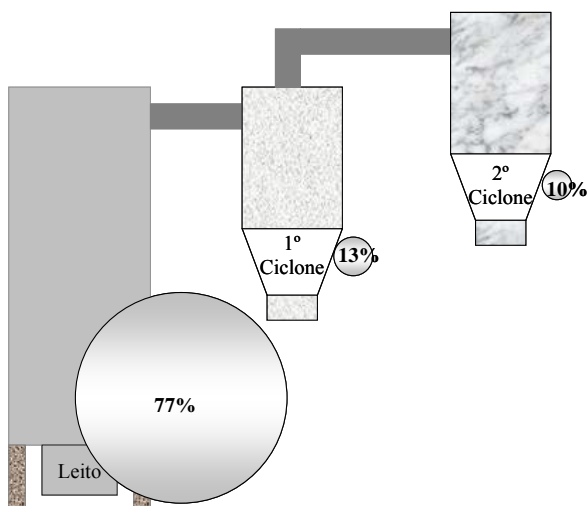


Figura 8.10 - Distribuição do Fe, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "A"

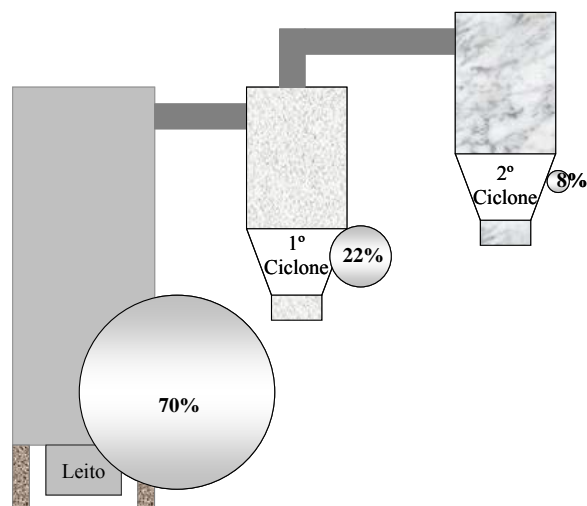


Figura 8.11 - Distribuição do Al, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "A"

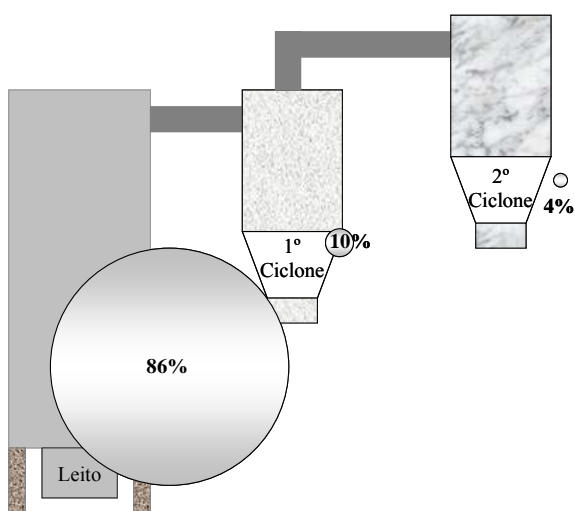


Figura 8.12 - Distribuição do Sn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "A"

(Os valores indicados são em percentagem de massa. 100% representa a massa total detectada nos resíduos produzidos no leito, no 1º e no 2º ciclones)

Pelo que se pode observar das Figuras anteriores, a parte mais significativa dos elementos estudados, definida em termos de massa absoluta, fica retida nas escórias. Este facto foi uma constante para todos os elementos analisados.

Atendendo a estes resultados e aos anteriormente encontrados, relativos à composição das cinzas de fundo e das cinzas volantes (composição expressa em massa do elemento por unidade de massa do resíduo), verifica-se que existe uma maior concentração dos metais estudados nas cinzas volantes do que nas escórias. Contudo, devido à maior massa de escórias produzidas, o valor em termos de massa absoluta de cada um desses metais estudados é superior neste tipo de resíduo.

8.1.1.2 *BALANÇO DE MASSA DO ENSAIO DE INCINERAÇÃO “B”*

8.1.1.2.1 *BALANÇO DE MASSA POR ELEMENTO*

Os resíduos resultantes do ensaio de incineração “B” apresentaram os quantitativos indicados no Quadro 8.2. A explicação sobre o modo com estes dados foram obtidos foi indicada anteriormente, aquando da apresentação dos dados relativos ao ensaio “A”.

Quadro 8.2 – Massa de cada um dos tipos de resíduos produzidos no ensaio “B” e respectiva percentagem


Tipo de resíduo	Massa (kg ms)	% do total de cada tipo de resíduo	% da massa inicial de ML + Comb
Escórias	34,21	88,1	34,2
Cinzas do 1º ciclone	9,33	24,0	9,3
Cinzas do 2º ciclone	1,46	3,7	1,5

ms: massa seca; ML: material do leito; Comb: Combustível

A análise deste Quadro permitiu constatar que a grande percentagem de resíduos produzidos ficou retido no leito como cinza de fundo (escória). O resíduo com menor expressão foi o proveniente do 2º ciclone.

Apresenta-se, em seguida, um esquema que pretende demonstrar o comportamento dos metais analisados no ensaio de incineração “B”. São indicados quatro valores, em três colunas distintas. Na primeira coluna é indicada a massa introduzida no reator, através do material do leito e do combustível. Na terceira coluna é indicada a soma das massas, de cada elemento, nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclone (este exercício foi possível porque foi quantificada a massa das escórias e cinzas volantes produzidas neste ensaio).

Na quarta coluna é apresentada a estimativa da emissão, em massa e percentagem (entre parêntesis), para a atmosfera, de cada elemento analisado. Os valores em massa indicados na quarta coluna foram obtidos através do seguinte exercício: massa do elemento “X” indicada na primeira coluna subtraída da massa, desse elemento, indicada na terceira coluna. Os valores em percentagem foram calculados com base nos seguintes exercícios: massa emitida para a atmosfera dividida pela massa introduzida no sistema, através do material do leito e dos combustíveis, multiplicada por cem.



Entrada		Saída	
L + Comb		Esc + CV	Atmosfera
3105	As	357	2748 (88,5%)
1507	Cd	675	832 (55,2%)
<u>6916</u>	<u>Cr</u>	<u>7956</u>	?
35756	Cu	24463	11293 (31,6%)
3580	Hg	385	3195 (89,2%)
<u>3110</u>	<u>Ni</u>	<u>4776</u>	?
23960	Pb	14697	9263 (38,7%)
125708	Zn	78238	47470 (37,8%)
863191	Fe	597678	265513 (30,8%)
1182368	Al	944506	237862 (20,1%)
16797	Sn	7075	9722 (57,9%)

Figura 8.13 – Balanço de massa ao ensaio de incineração “B” (massa introduzida através do material do leito (L) e do combustível (Comb.), massa detectada nas escórias (Esc) e nas cinzas volantes (CV) e massa emitida para a atmosfera, em mg e percentagem)

Da análise da Figura 8.13 retirou-se várias conclusões. Registou-se a introdução, no sistema, de massas distintas dos diversos elementos analisados. Os elementos introduzidos podem-se agrupar em conjuntos distintos, de acordo com a massa envolvida: 1) o conjunto formado pelo As, Cd e Hg, Ni e Cr, com valores de massa introduzida variando entre 1507 e 6916 mg; 2) o conjunto formado pelo Cu, o Pb e o Sn, com valores de massa introduzida variando entre 16797 e 35756 mg; 3) o Zn, com um valor de massa introduzida de 125708 mg; 4) o Fe e o Al, com valores de massa introduzida de 863191 e 1182368 mg.

Se se considerar a formação de agrupamentos dos elementos, em função da percentagem de perda para a atmosfera então poder-se-ia considerar os seguintes conjuntos: 1) o As e Hg, com valores de perda para a atmosfera de 88,5 e 89,2%; 2) o Cd e o Sn, com valores de perda para a atmosfera de 55,2 e 57,9%; 3) o Zn, o Cu, o Pb, o Fe e o Al com valores de perda para a atmosfera variando entre 20,1 e 38,7%.

Uma outra observação que se pode retirar da Quadro 8.13 encontra-se relacionada com os elementos Cr e Ni. Os valores de massa, de cada um destes elementos, introduzidos pelo material do leito e pelo combustível são inferiores aos valores de massa registados nos resíduos produzidos neste ensaio de incineração. Este facto poderá encontrar-se relacionado com dois factores: 1) o desgaste do material refractário do reactor, onde foi efectuado o ensaio de incineração, e dos seus órgãos; e/ou 2) a contaminação prévia do reactor e dos seus órgãos por estes elementos. Este acontecimento já tinha sido observado no ensaio de incineração “A” e foi identificado por Corella e Toledo (2000) nos trabalhos que efectuaram e que envolveu a incineração de lamas em sistemas de leito fluidizado.

8.1.1.2.2 PARTIÇÃO, POR ELEMENTO ANALISADO, NOS MATERIAIS DO LEITO E DOS 1º E 2º CICLONES

Nesta fase pretendeu-se indicar a distribuição percentual da massa de cada elemento estudado, nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclones resultantes do ensaio de incineração “B”. De modo a facilitar a compreensão dos valores indicados, são explicados os valores referentes a um dos elementos analisados, o arsénio. Este elemento apresentou a seguinte distribuição percentual: 59% nas escórias, 36% nas cinzas do 1º ciclone e 5% nas cinzas do 2º ciclone. Isto significa, portanto, que dos 357 miligramas (indicado na Figura 8.13) quantificadas no conjunto das escórias e cinzas volantes, 59% desta massa encontrava-se nas escórias, 36%

desta massa encontrava-se nas cinzas do 1º ciclone e 5% desta massa encontrava-se nas cinzas do 2º ciclone

Indica-se, na Figura 8.14 à Figura 8.24, a distribuição em massa dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Al, Fe e Sn, nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclone produzidas no ensaio “B”.

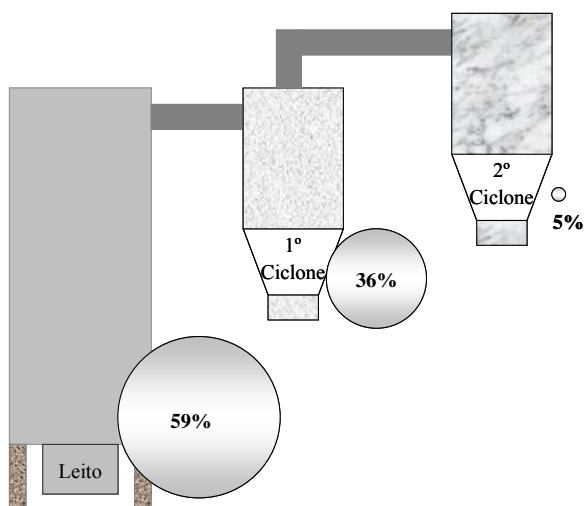


Figura 8.14 - Distribuição do As, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”

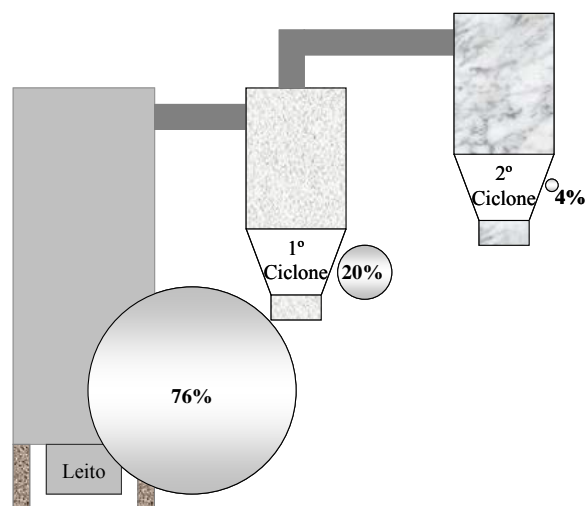


Figura 8.15 - Distribuição do Cd, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”

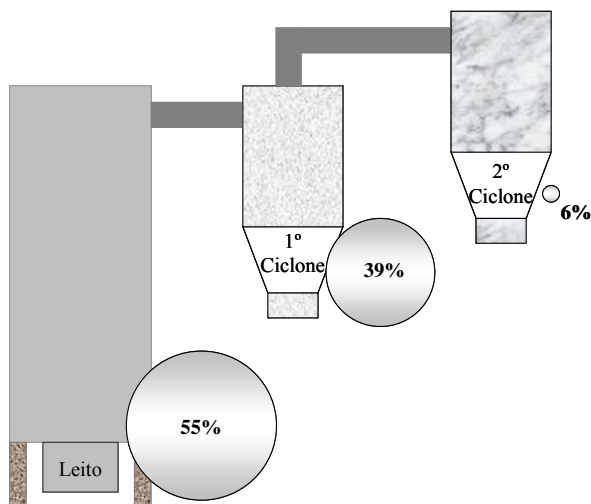


Figura 8.16 - Distribuição do Cr, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”

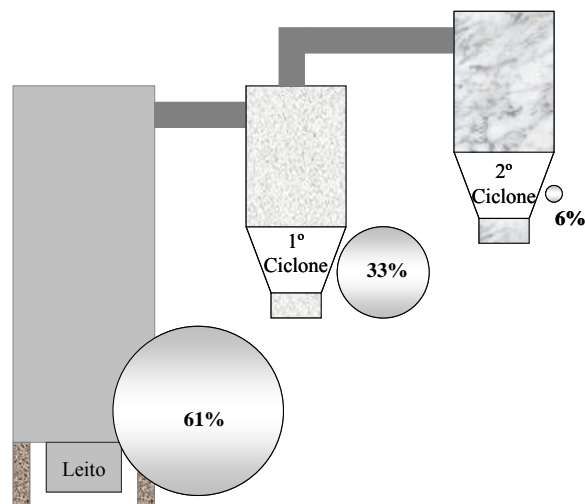


Figura 8.17 - Distribuição do Cu, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”

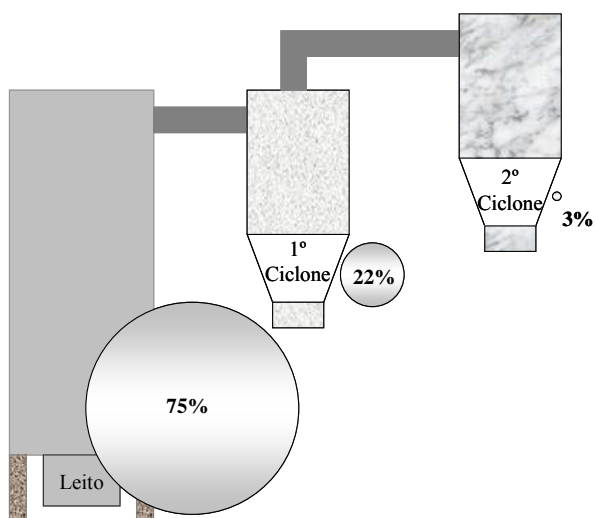


Figura 8.18 - Distribuição do Hg, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”

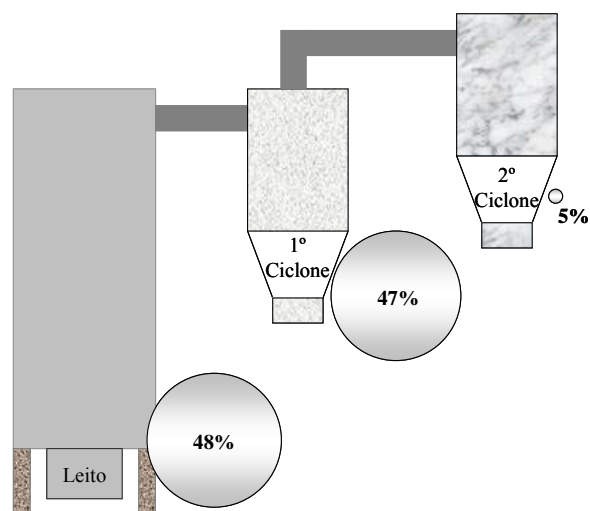


Figura 8.19 - Distribuição do Ni, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”

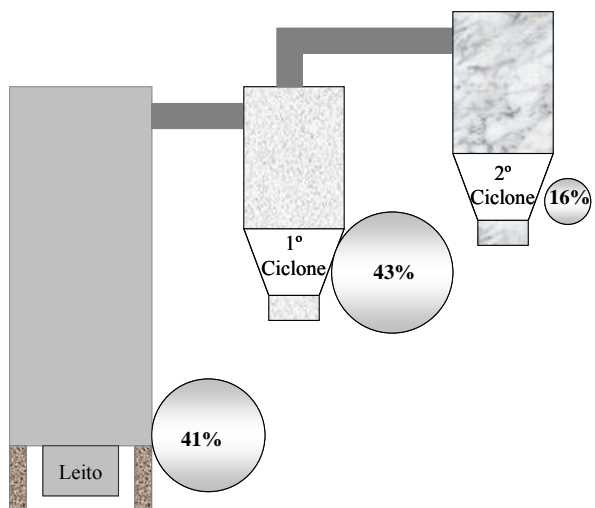


Figura 8.20 - Distribuição do Pb, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”

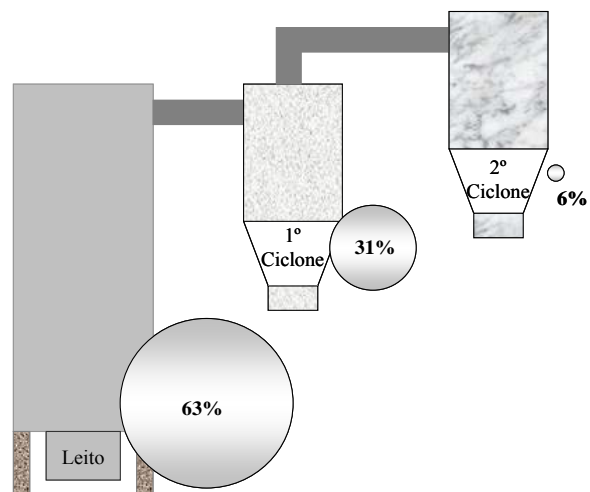


Figura 8.21 - Distribuição do Zn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”

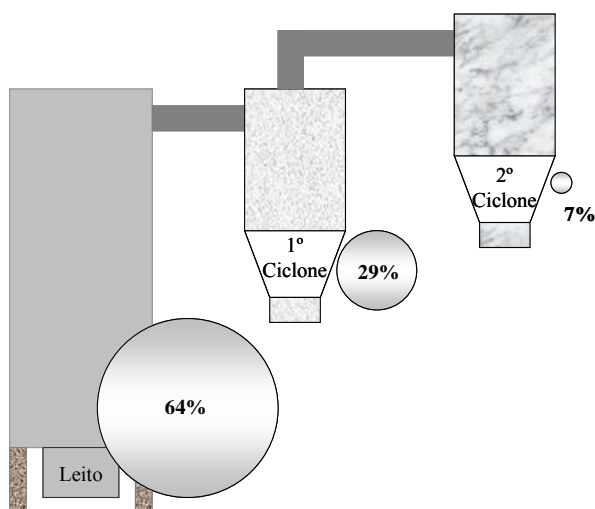


Figura 8.22 - Distribuição do Fe, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”

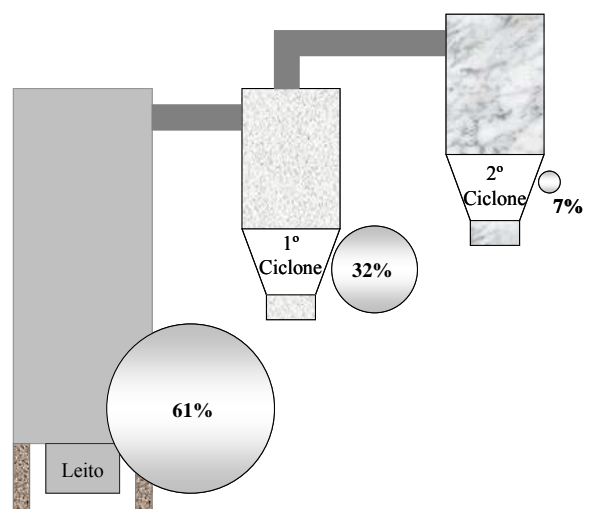


Figura 8.23 - Distribuição do Al, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”

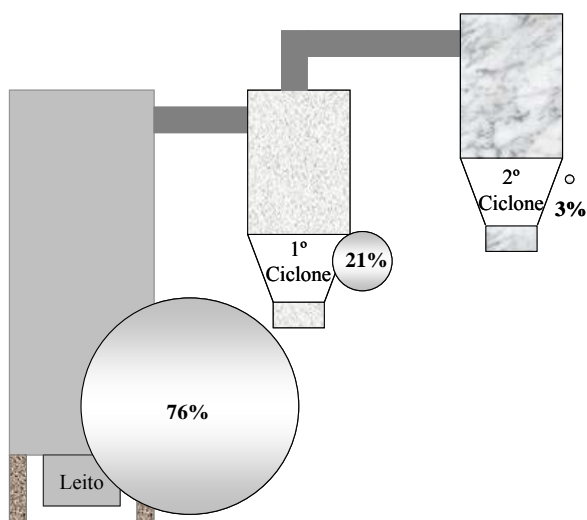


Figura 8.24 - Distribuição do Sn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “B”

(Os valores indicados são em percentagem de massa. 100% representa a massa total detectada nos resíduos produzidos no leito, no 1º e no 2º ciclones)

Pelo que se pode observar destas Figuras, a parte mais significativa dos elementos estudados, definida em termos de massa absoluta, fica retida nas escórias. Este facto foi uma constante para todos os elementos analisados excepto para o elemento Pb.

Atendendo a estes resultados e aos encontrados anteriormente, relativos à composição das cinzas de fundo e das cinzas volantes (composição expressa em massa do elemento por unidade de massa do resíduo), constata-se que existe uma maior concentração dos parâmetros estudados nas cinzas volantes do que nas escórias. Contudo, devido à maior massa de escórias produzidas, o valor em termos de massa absoluta, de cada um desses metais estudados, é superior neste tipo de resíduo.

8.1.1.3 BALANÇO DE MASSAS DO ENSAIO DE INCINERAÇÃO “C”

8.1.1.3.1 BALANÇO DE MASSAS POR ELEMENTO

Os resíduos resultantes do ensaio de incineração “C” apresentaram os quantitativos indicados no Quadro 8.3. A explicação sobre o modo com estes dados foram obtidos foi indicada anteriormente, aquando da apresentação dos dados relativos ao ensaio “A”.

Quadro 8.3 – Massa de cada um dos tipos de resíduo produzidos no ensaio “C” e respectiva percentagem


Tipo de resíduo	Massa (kg ms)	% do total de cada tipo de resíduo	% da massa inicial de ML + Comb
Escórias	27,98	72,0	42,1
Cinzas do 1º ciclone	5,93	15,3	8,9
Cinzas do 2º ciclone	0,82	2,1	1,2

ms: massa seca; ML: material do leito; Comb: Combustível

Do exame deste Quadro foi possível constatar que a grande percentagem de resíduos produzidos ficou retido no leito como cinza de fundo (escória). O resíduo com menor expressão foi o proveniente do 2º ciclone.

Apresenta-se, em seguida, um esquema que pretende esclarecer o comportamento dos metais analisados no ensaio de incineração “C”. São indicados quatro valores, em três colunas distintas. Na primeira coluna é indicada a massa introduzida no reator, através do material do leito e do combustível. Na terceira coluna é indicada a soma das massas, de cada elemento, nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclone (este exercício foi possível porque foi quantificada a massa das escórias e cinzas volantes produzidas neste ensaio).

Na quarta coluna é apresentada a estimativa da emissão, em massa e percentagem (entre parêntesis), para a atmosfera, de cada elemento analisado. Os valores em massa indicados na quarta coluna foram obtidos através dos seguintes cálculos: massa do elemento “X” indicada na primeira coluna subtraída da massa, desse elemento, indicada na terceira coluna. Os valores em percentagem foram calculados com base nos seguintes cálculos: massa emitida para a atmosfera dividida pela massa introduzida no sistema, através do material do leito e dos combustíveis, multiplicada por cem.



Entrada		Saída	
L + Comb		Esc + CV	Atmosfera
2402	As	120	2282 (95,0%)
874	Cd	301	573 (65,6%)
<u>2730</u>	<u>Cr</u>	<u>7479</u>	?
10420	Cu	5768	4652 (44,6%)
2571	Hg	188	2383 (92,7%)
<u>1916</u>	<u>Ni</u>	<u>4641</u>	?
8215	Pb	3572	4643 (56,5%)
36067	Zn	20022	16045 (44,5%)
495841	Fe	317202	178639 (36,0%)
557302	Al	408174	149128 (26,8%)
10345	Sn	4556	5789 (56,0%)

Figura 8.25 – Balanço de massa ao ensaio de incineração “C” (massa introduzida através do material do leito (L) e do combustível (Comb.), massa detectada nas escórias (Esc) e nas cinzas volantes (CV) e massa emitida para a atmosfera, em mg e percentagem)

Da análise da Figura 8.25 foi possível retirar várias conclusões. Registou-se a introdução, no sistema, de massas distintas dos diversos elementos analisados. Os elementos introduzidos podem-se agrupar em conjuntos distintos, de acordo com a massa envolvida: 1) o conjunto formado pelo As, Cd e Hg, Ni e Cr, com valores de massa introduzida entre 874 e 2730 mg; 2) o conjunto formado pelo Cu, o Pb e o Sn, com valores de massa introduzida entre 8215 e 10420 mg; 3) o Zn, com um valor de massa introduzida de 36067 mg; 4) o Fe e o Al, com valores de massa introduzida entre 495841 e 557302 mg.

Se se admitir a formação de agrupamentos dos elementos, em função da percentagem de perda para a atmosfera, poder-se-ia, então, considerar os seguintes conjuntos: 1) o As e Hg, com valores de perda para a atmosfera de 92,7 e 95,0%; 2) o Cd, o Pb e o Sn, com valores de perda para a atmosfera variando entre 56,0 e 65,6%; 3) o Zn e Cu, com valores de perda para a atmosfera de 44,5 e de 44,6%; e 4) o Al e Fe, com valores de perda para a atmosfera de 26,8 e 36,0%.

Uma outra observação que se pode retirar da Figura 8.25 encontra-se relacionada com os elementos Cr e Ni. Os valores de massa, de cada um destes elementos, introduzidos pelo

material do leito e pelo combustível são inferiores aos valores de massa registados nos resíduos produzidos neste ensaio de incineração. Este facto poderá resultar de dois factores: 1) do desgaste do material refractário do reator, onde foi efectuado o ensaio de incineração, e dos seus órgãos; e/ou 2) da contaminação prévia do reator e dos seus órgãos por estes elementos. Este acontecimento já tinha sido observado no ensaio de incineração “A” e “B” e foi identificado por Corella e Toledo (2000) nos trabalhos que efectuaram e que envolveu a incineração de lamas em sistemas de leito fluidizado.

8.1.1.3.2 PARTIÇÃO, POR ELEMENTO ANALISADO, NOS MATERIAIS DO LEITO E DOS 1º E 2º CICLONES

Nesta fase pretendeu-se indicar a distribuição percentual da massa de cada elemento estudado, nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclones, resultantes do ensaio de incineração “C”. De modo a facilitar a compreensão dos valores indicados, apresenta-se a explicação para os valores referentes a um dos elementos analisados, o arsénio. Este elemento apresentou a seguinte distribuição percentual: 72% nas escórias, 24% nas cinzas do 1º ciclone e 4% nas cinzas do 2º ciclone. Isto significa, portanto, que dos 120 miligramas (indicado na Figura 8.25) quantificadas no conjunto das escórias e cinzas volantes, 72% desta massa encontrava-se nas escórias, 24% desta massa encontrava-se nas cinzas do 1º ciclone e 4% desta massa encontrava-se nas cinzas do 2º ciclone.

Indica-se, na Figura 8.26 à Figura 8.36, a distribuição em massa dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Al, Fe e Sn, nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclone produzidas no ensaio “C”.

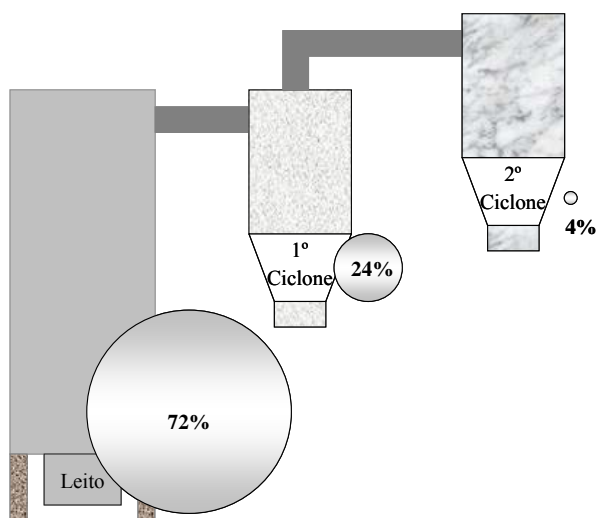


Figura 8.26 - Distribuição do As, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "C"

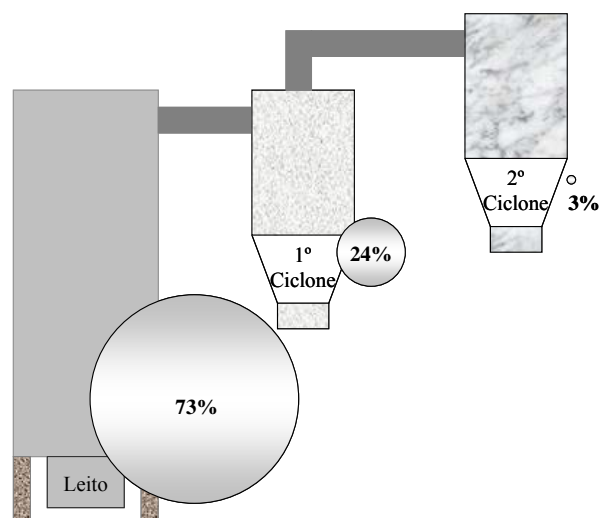


Figura 8.27 - Distribuição do Cd, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "C"

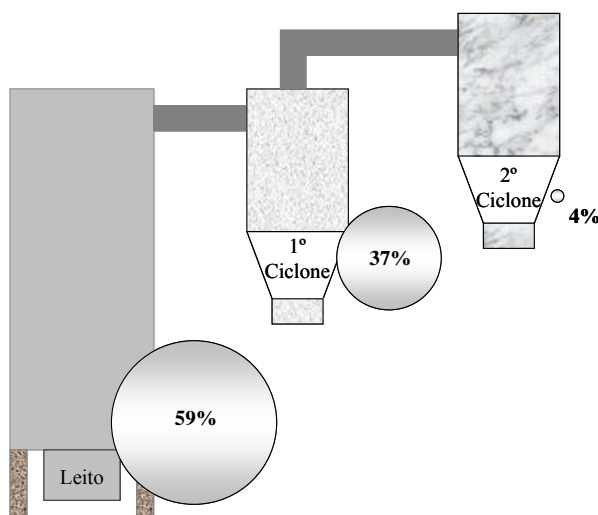


Figura 8.28 - Distribuição do Cr, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "C"

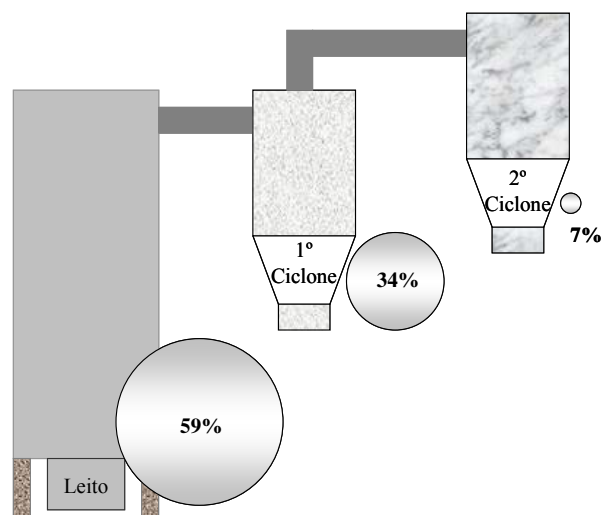


Figura 8.29 - Distribuição do Cu, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "C"

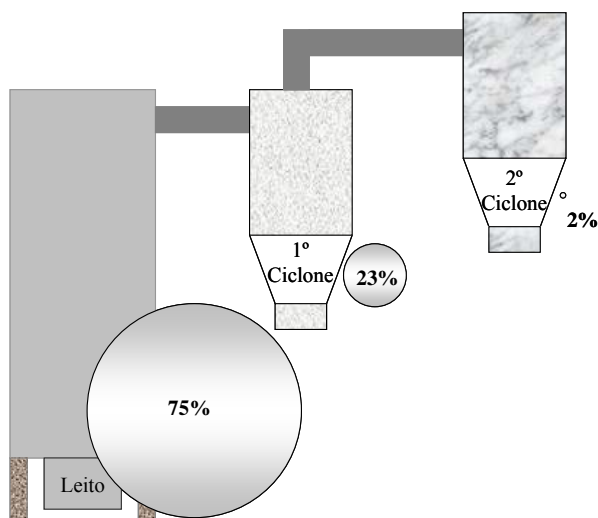


Figura 8.30 - Distribuição do Hg, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "C"

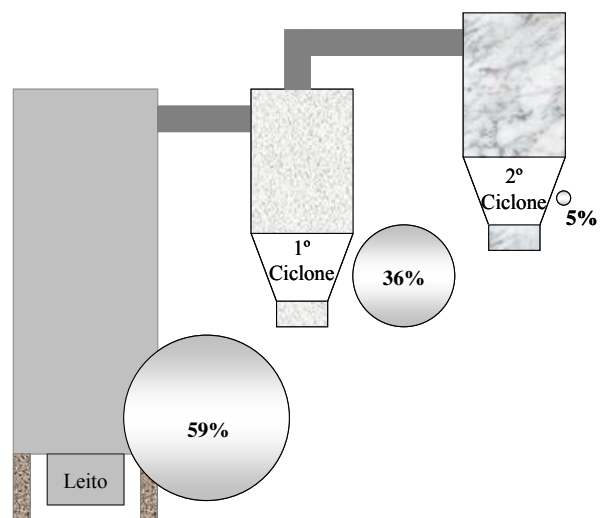


Figura 8.31 - Distribuição do Ni, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio "C"

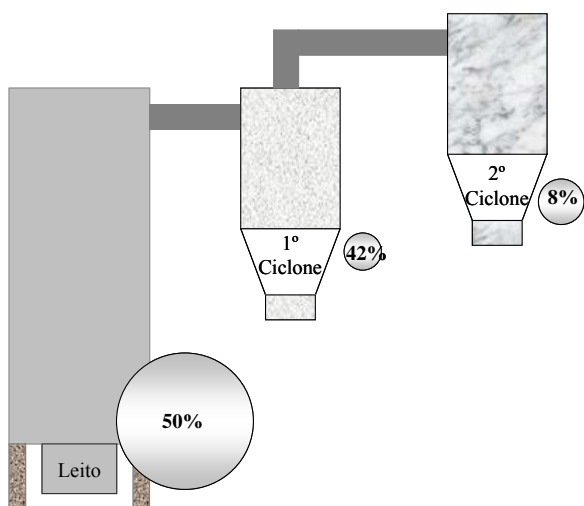


Figura 8.32 - Distribuição do Pb, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”

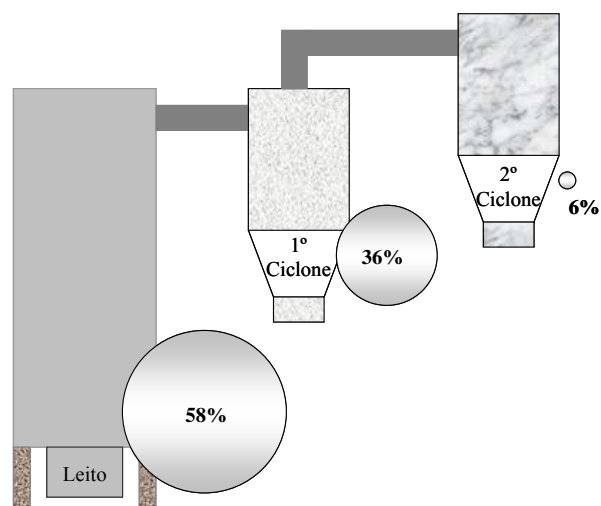


Figura 8.33 - Distribuição do Zn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”

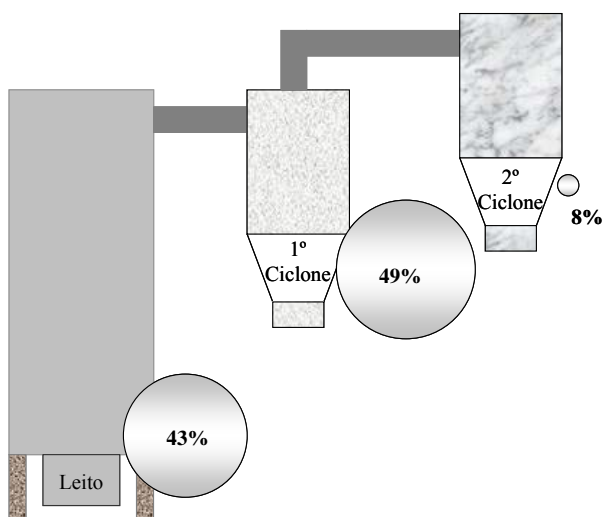


Figura 8.34 - Distribuição do Fe, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”

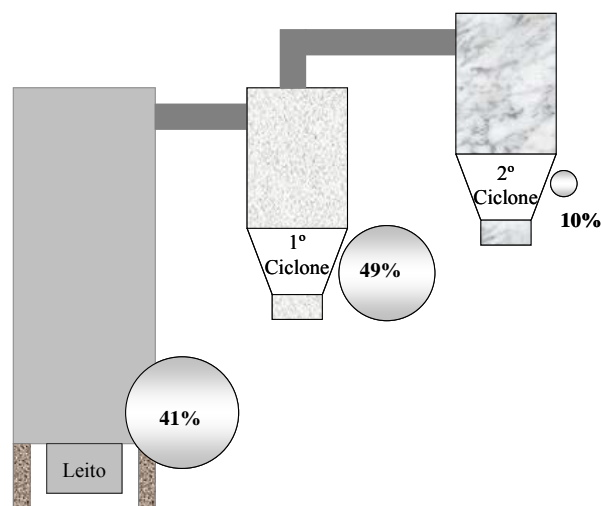


Figura 8.35 - Distribuição do Al, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”

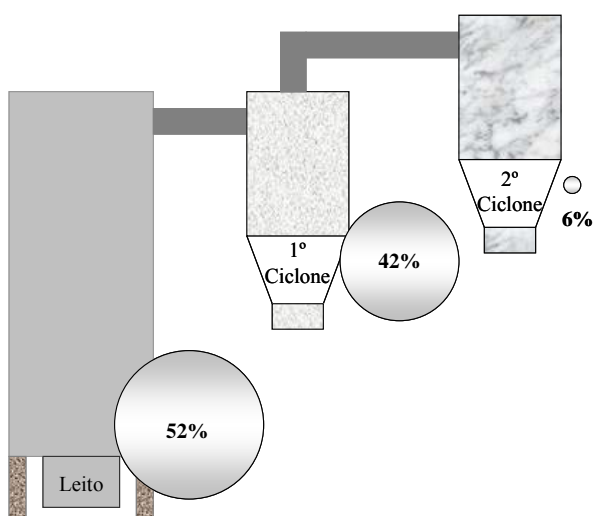


Figura 8.36 - Distribuição do Sn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “C”

(Os valores indicados são em percentagem de massa. 100% representa a massa total detectada nos resíduos produzidos no leito, no 1º e no 2º ciclones)

Pelo que se pode observar da destas Figuras, a parte mais significativa dos elementos estudados, definida em termos de massa absoluta, fica retida nas escórias. Este facto foi uma constante para todos os elementos analisados excepto para os elementos Fe e Al.

Atendendo a estes resultados e aos anteriormente encontrados, relativos à composição das cinzas de fundo e das cinzas volantes (composição expressa em massa do elemento por unidade de massa do resíduo), verifica-se que existe uma maior concentração dos metais estudados nas cinzas volantes do que nas escórias. Contudo, devido à maior massa de escórias produzidas, o valor em termos de massa absoluta, de cada um desses metais estudados, é superior neste tipo de resíduo.

8.1.1.4 *BALANÇO DE MASSA DO ENSAIO DE INCINERAÇÃO “D”*

8.1.1.4.1 *BALANÇO DE MASSA POR ELEMENTO*

Os resíduos resultantes do ensaio de incineração “D” apresentaram os quantitativos indicados no Quadro 8.4. A explicação sobre o modo com estes dados foram obtidos foi indicada anteriormente, aquando da apresentação dos dados relativos ao ensaio “A”.

Quadro 8.4 – Massa de cada um dos tipos de resíduos produzidos no ensaio “D” e respectiva percentagem

Tipo de resíduo	Massa (kg ms)	% do total de cada um dos tipos de resíduo	% da massa inicial de ML + Comb
Escórias	18,3	47,1	30,5
Cinzas do 1º ciclone	4,8	12,4	8,1
Cinzas do 2º ciclone	0,6	1,6	1,1

ms: massa seca; ML: material do leito; Comb: Combustível

Do exame deste Quadro foi possível constatar que a grande percentagem de resíduos produzidos ficou retido no leito, como cinza de fundo (escória). O resíduo com menor expressão foi o proveniente do 2º ciclone.

Esta distribuição dos resíduos, em função da massa, foi constante nos quatro ensaios realizados.

Apresenta-se, em seguida, um esquema que pretende esclarecer o comportamento dos metais analisados no ensaio de incineração “D”. São indicados quatro valores, em três colunas distintas. Na primeira coluna é indicada a massa introduzida no reator, através do material do leito e do combustível. Na terceira coluna é indicada a soma das massas, de cada elemento, nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclone (este exercício foi possível porque foi quantificada a massa das escórias e cinzas volantes produzidas neste ensaio).

Na quarta coluna é apresentada a estimativa da emissão, em massa e percentagem (entre parêntesis), para a atmosfera, de cada elemento analisado. Os valores em massa indicados na quarta coluna foram obtidos através dos seguintes cálculos: massa do elemento “X” indicada na primeira coluna subtraída da massa, desse elemento, indicada na terceira coluna. Os valores em percentagem foram calculados com base nos seguintes cálculos: massa emitida para a atmosfera dividida pela massa introduzida no sistema, através do material do leito e dos combustíveis, multiplicada por cem.

Entrada		Saída	
L + Comb		Esc + CV	Atmosfera
2502	As	46	2456 (98,2%)
823	Cd	219	604 (73,4%)
<u>1419</u>	<u>Cr</u>	<u>2455</u>	?
1163	Cu	569	594 (51,1%)
2941	Hg	141	2800 (95,2%)
1786	Ni	1229	557 (31,2%)
2837	Pb	685	2152 (75,8%)
3359	Zn	3192	167 (5,0%)
481347	Fe	174432	306915 (63,8%)
432550	Al	306533	126017 (29,1%)
9647	Sn	2330	7317 (75,8%)

Figura 8.37 – Balanço de massa ao ensaio de incineração “D” (massa introduzida através do material do leito (L) e do combustível (Comb.), massa detectada nas escórias (Esc) e nas cinzas volantes (CV) e massa emitida para a atmosfera, em mg e percentagem)

A análise da Figura 8.37 permitiu a observação de vários factos. Registou-se a introdução, no sistema, de massas distintas dos diversos elementos analisados. Os elementos introduzidos podem-se agrupar em conjuntos distintos, de acordo com a massa envolvida: 1) o conjunto formado pelo As, Cd, Hg, Ni, Pb, Zn, Cu e Cr, com valores de massa introduzida variando 823 e 3359 mg; 2) o conjunto formado pelo Sn, com valores de massa introduzida de 9647 mg; e 3) o Al e o Fe, com valores de massa introduzida de 432550 e 481347 mg.

Se se considerar a formação de agrupamentos dos elementos, em função da percentagem de perda para a atmosfera então poder-se-ia considerar os seguintes conjuntos: 1) o Hg e As, com valores de perda para a atmosfera de 95,2 e de 98,2%; 2) o Cd, o Pb, o Fe e o Sn, com valores de perda para a atmosfera variando entre 63,8 e 75,8%; o Cu, com um valor de perda para a atmosfera de 51,1%; 4) o Al e o Ni, com valores de perda para a atmosfera de 29,1% e de 31,2%; e 5) Zn, com um valor de perda para a atmosfera de 5,0%.

Uma outra observação que se pode retirar da Figura 8.37 encontra-se relacionada com o elemento Cr. Os valores de massa introduzidos pelo material do leito e pelo combustível são inferiores aos valores de massa registados nos resíduos produzidos neste ensaio de incineração. Este facto poderá encontrar-se relacionado com dois factores: 1) o desgaste do material refractário do reactor, onde foi efectuado o ensaio de incineração, e dos seus órgãos; e/ou 2) a contaminação prévia do reactor e dos seus órgãos por estes elementos. Este acontecimento já tinha sido observado no ensaio de incineração “A”, “B” e “C” e foi identificado por Corella e Toledo (2000) nos trabalhos que efectuaram e que envolveu a incineração de lamas em sistemas de leito fluidizado.

8.1.1.4.2 PARTIÇÃO, POR ELEMENTO ANALISADO, NOS MATERIAIS DO LEITO E DOS 1º E 2º CICLONES

Nesta fase pretendeu-se indicar a distribuição percentual da massa de cada elemento estudado, nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclones, resultantes do ensaio de incineração “D”. De modo a facilitar a compreensão dos valores apresentados, explica-se um dos elementos analisados, o arsénio. Este elemento apresentou a seguinte distribuição percentual: 31% nas escórias, 65% nas cinzas do 1º ciclone e 4% nas cinzas do 2º ciclone. Isto significa, portanto, que dos 46 miligramas (indicado na Figura 8.37) quantificadas no conjunto das escórias e

cinzas volantes, 31% desta massa encontrava-se nas escórias, 65% desta massa encontrava-se nas cinzas do 1º ciclone e 4% desta massa encontrava-se nas cinzas do 2º ciclone.

Indica-se, na Figura 8.38 à Figura 8.48, a distribuição em massa dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Al, Fe e Sn, nas escórias e nas cinzas do 1º e 2º ciclone produzidas no ensaio “D”.

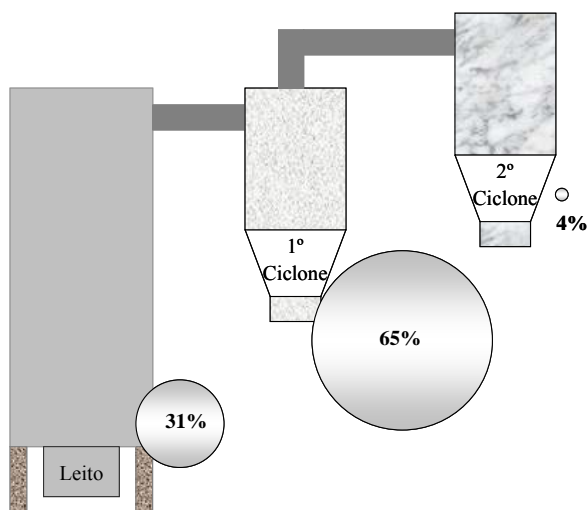


Figura 8.38 - Distribuição do As, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”

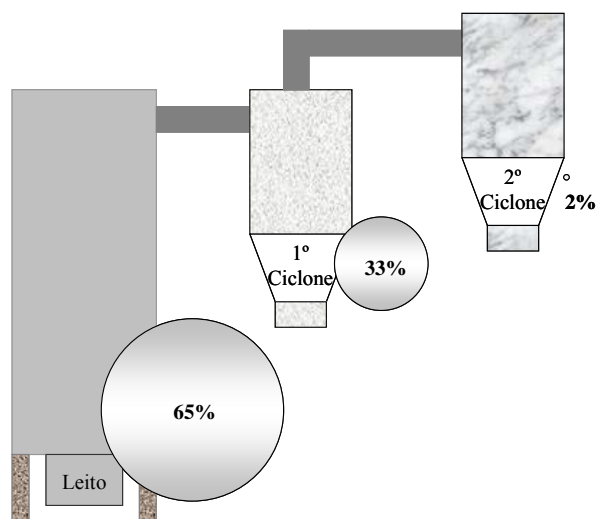


Figura 8.39 - Distribuição do Cd, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”

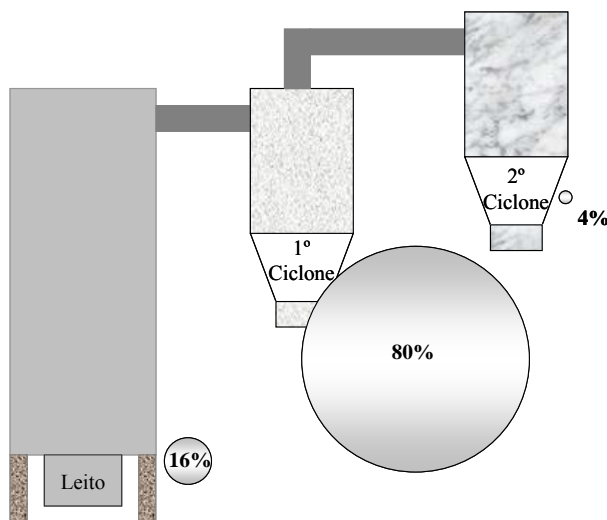


Figura 8.40 - Distribuição do Cr, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”

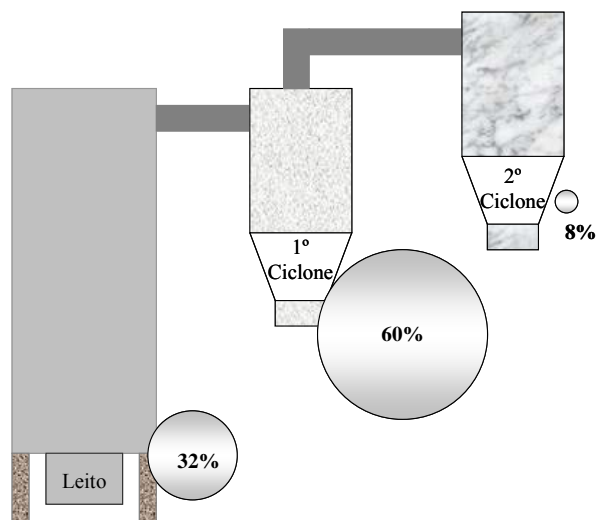


Figura 8.41 - Distribuição do Cu, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”

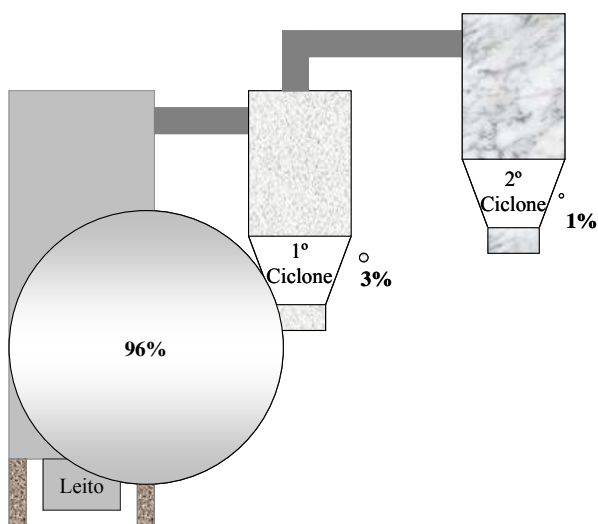


Figura 8.42 - Distribuição do Hg, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”

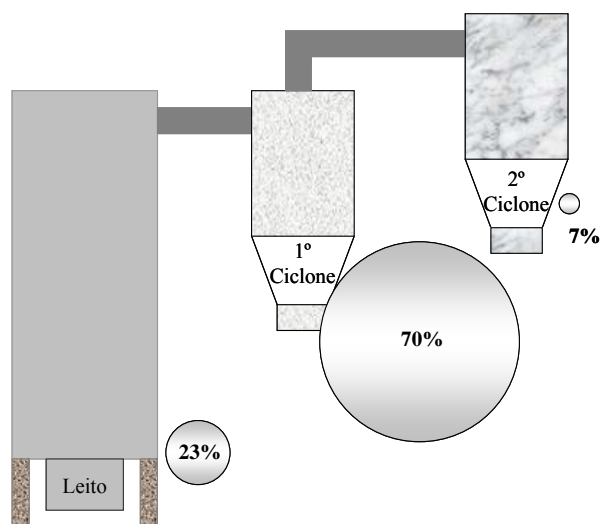


Figura 8.43 - Distribuição do Ni, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”

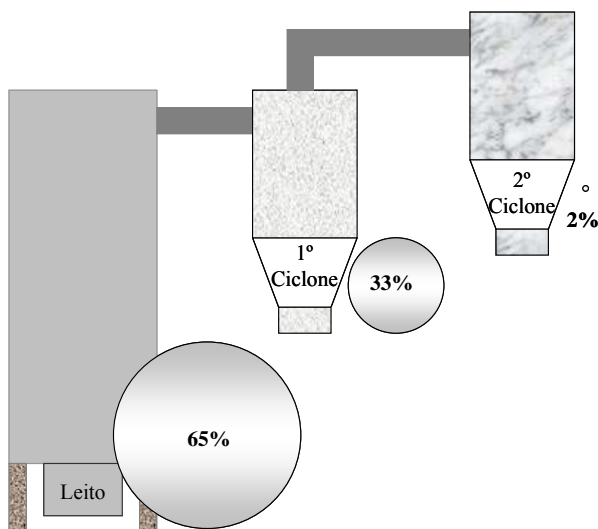


Figura 8.44 - Distribuição do Pb, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”

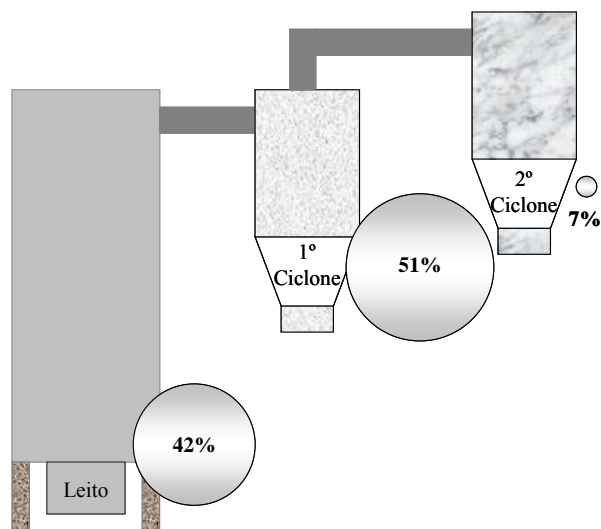


Figura 8.45 - Distribuição do Zn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”

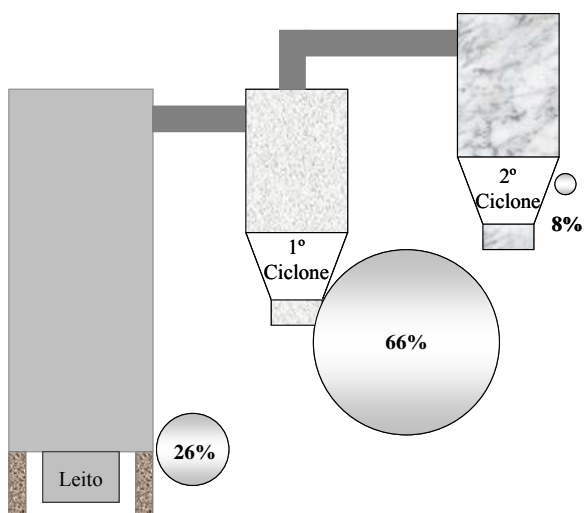


Figura 8.46 - Distribuição do Fe, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”

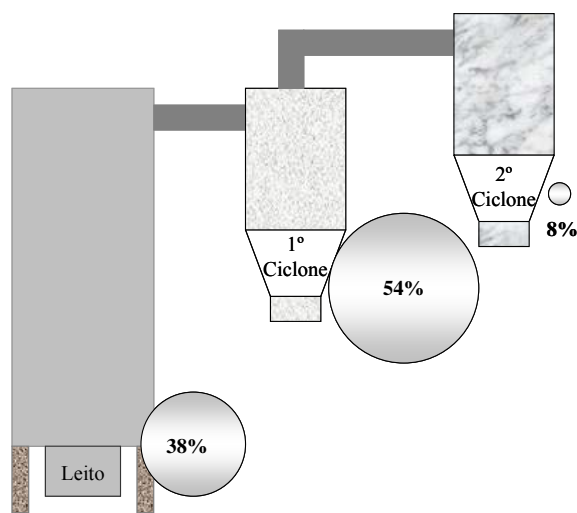


Figura 8.47 - Distribuição do Al, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”

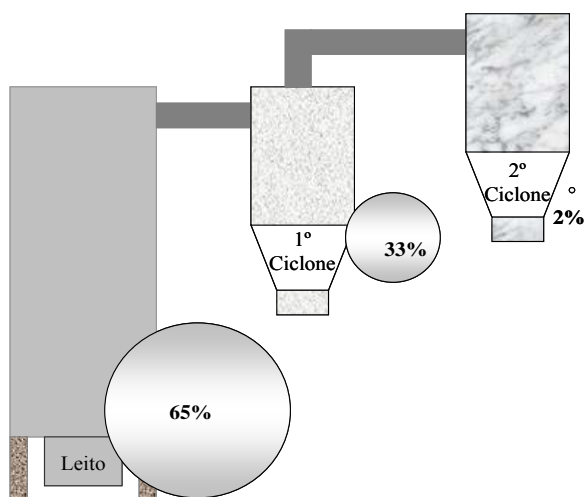


Figura 8.48 - Distribuição do Sn, no leito e nos 1ºs e 2ºs ciclones, no ensaio “D”

(Os valores indicados são em percentagem de massa. 100% representa a massa total detectada nos resíduos produzidos no leito, no 1º e no 2º ciclones)

Pelo que se pode observar das anteriores Figuras, registou-se uma inversão da tendência exibida nos restantes ensaios de incineração. Neste ensaio verificou-se que os parâmetros As, Cr, Cu, Ni, Zn, Fe e Al sofreram uma maior concentração, em termos de massa absoluta, nas cinzas do 1º ciclone.

8.1.2 TAXA DE EMISSÃO DE METAIS PESADOS PARA A ATMOSFERA

No Quadro 8.5 apresentam-se as emissões (estimadas), para a atmosfera, dos metais pesados analisados. Estes dados foram expressos de duas formas. Na primeira coluna encontram-se os dados da soma das massas dos metais pesados analisados e emitidos para a atmosfera, em função da massa total de combustível e de material do leito. Na segunda coluna encontram-se os dados da soma das massas dos metais pesados analisados e emitidos para a atmosfera, em função da massa total de combustível consumido.

Por exemplo, considerando o exemplo do ensaio “A”, o valor de 2,75 g/kg significa que foram emitidas, neste ensaio, 2,75 g dos metais pesados considerados, por cada quilograma de massa de combustível e material do leito incinerados. Por sua vez, o valor 3,40 g/kg significa que foram emitidas, neste ensaio, 3,40 g dos metais pesados considerados, por cada quilograma de massa de combustível incinerado.

Para efeito de cálculo da taxa de emissão para a atmosfera foram considerados os metais cujo “input” (massa do elemento admitida no ensaio através do material do leito e do combustível) foi superior ao “output” (massa do elemento admitida no ensaio através dos três tipos de resíduo) em todos os ensaios de incineração. Para o efeito em causa foram considerados os seguintes metais: As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, Fe e Sn.

Quadro 8.5 – Taxa de emissão, para a atmosfera, dos metais analisados

Ensaio	Taxa de emissão para a atmosfera	
	g MP/kg (Comb+ML)	g MP/kg Comb
“A”	2,75	3,40
“B”	3,27	3,79
“C”	3,07	4,28
“D”	5,10	6,98

MP: metais pesados analisados; (Comb + ML): combustível + material do leito; Comb: combustível

Como se pode verificar, a emissão de metais pesados para a atmosfera apresentou taxas de emissão distintas, nos quatro ensaios de incineração. As percentagens de perda, do somatório das massas dos metais analisados, relativamente à totalidade da massa de combustível e de material do leito introduzida, foram, respectivamente, de 2,75% no ensaio “A”, 5,49% no ensaio “B”, 5,19% no ensaio “C” e 7,10% no ensaio “D”.

Que ilações se podem retirar da análise do Quadro 8.5? Em primeiro lugar verificou-se que a mono-combustão de carvão Carbocol[®] (ensaio “D”) apresentou taxas de emissão, de metais pesados, mais elevadas que a mono-combustão de lama Biogran[®] (ensaios “A” e “B”) e que a co-combustão de lama Biogran[®] com carvão Carbocol[®].

Para compreender estes dados torna-se necessário considerar três factos distintos: 1) as emissões de metais, para a atmosfera, efectivam-se na forma particulada e na fase gasosa; 2) a função dos ciclones consiste na retenção das emissões na forma particulada; e 3) os ciclones são dimensionados em função das características das partículas (Nevers, 2000)

Considerando os dados indicados no Quadro anterior e considerando os três factos enunciados pode deduzir-se que a maior emissão de metais para a atmosfera, no ensaio “D”, poderá ter-se ficado a dever a uma maior emissão de metais na forma gasosa e/ou a um dimensionamento dos ciclones não adequado às características das partículas emitidas neste ensaio.

Um outro facto ficou patente nestes ensaios de incineração. As emissões dos metais para a atmosfera foram significativas, o que demonstra que os ciclones foram insuficientes para reter um conjunto significativo dos elementos estudados, não obstante o eventual cumprimento da legislação em vigor, relativa à emissão de metais pesados.

8.1.3 FACTOR DE ENRIQUECIMENTO DE METAIS PESADOS NAS CINZAS DE FUNDO E NAS CINZAS VOLANTES

O estudo da avaliação da concentração dos metais pesados nas cinzas pode ser realizado através da análise do factor de enriquecimento. No presente trabalho, entende-se por factor de enriquecimento a acumulação, de um dado metal pesado, nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes, relativamente à concentração inicialmente presente no material do leito e no combustível.

Do ponto de vista matemático o factor de enriquecimento é calculado a partir de: concentração de um dado elemento num dado resíduo (expressa em mg/kg) a dividir pela concentração no material de partida.

Dado que o material de partida foi constituído por mais do que um componente, para efeito de cálculo da composição do material inicial foi efectuada a ponderação de acordo com a composição de cada um destes componentes relativamente aos vários elementos analisados e na massa de cada um destes componentes, introduzida em cada ensaio de incineração.

No Quadro 8.5 são apresentados os resultados relativos aos factores de enriquecimento nas cinzas de fundo, nas cinzas do 1º ciclone e nas cinzas do 2º ciclone produzidas nos quatro ensaios de incineração.

Para além dos valores de factores de enriquecimentos (FE) obtidos, no Quadro 8.5 inclui-se, ainda, uma breve análise estatística destes valores. À direita dos valores de FE encontram-se os valores de “FEMR”, que representam os FE médios de cada resíduo. Associado ao valor de “FEMR” encontra-se o respectivo desvio padrão (D.P.).

O valor de “FEMR” traduz o factor de enriquecimento médio de cada resíduo, indicando, por isso, a tendência dos elementos para “enriquecerem” aquele material.

Abaixo dos valores de FE encontram-se quatro conjuntos de valores de FE médios e respectivos desvios padrão. Esses quatro valores são referentes a duas perspectivas de análise distintas.

Os dados indicados na linha “Global” referem-se ao FE médio e respectivo desvio-padrão, de cada elemento químico considerado (“FEME”). Traduzem, portanto, a média dos doze valores de FE (três valores por cada ensaio de incineração, referentes a cada um dos resíduos gerados em cada um desses ensaios).

Pelo contrário, o indicador “FEME” traduz o enriquecimento do elemento. Este indicador reflecte, portanto, a tendência para um dado elemento se acumular no conjunto dos doze resíduos considerados.

Os dados constantes na linha “C. Fundo” referem-se aos FE médios das cinzas de fundo provenientes do conjunto dos quatro ensaios de incineração (“FEMER”). Os valores indicados nas linhas “C. 1º Ciclone” e “C. 2º Ciclone” foram calculados do mesmo modo.

Os valores de “FEMER” das “C. Fundo” são o resultado do cálculo da média dos quatro valores de FE das quatro cinzas de fundo, produzidas nos quatro ensaios de incineração.

Face à fórmula matemática envolvida no cálculo do factor de enriquecimento, pode afirmar-se que existe uma proporcionalidade directa entre este factor e a tendência do elemento envolvido se acumular no(s) resíduo(s) em questão. Por exemplo, se o FE de um dado elemento, num dado resíduo, for igual a dois, isto significa que a concentração desse elemento naquele resíduo, é duas vezes superior à concentração no material de partida (Leito + Combustível).

Quadro 8.6 – Factor de enriquecimento (FE) verificado nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes

			Parâmetro										FEMR	D.P.	
			As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe	Al			Sn
Ensaio “A”	Compos. Leito + Comb. (mg/kg)		31	14	65	335	34	30	226	1177	8076	11073	162		
	Factor de Enriquecimento	C. Fundo	0,02	0,53	2,1	1,3	0,13	1,6	1,7	1,0	1,4	1,9	0,72	1,12	±0,69
		C. 1º Ciclone	0,08	0,79	6,7	2,4	0,09	5,6	2,6	2,0	1,2	3,0	0,43	2,26	±2,17
		C. 2º Ciclone	0,31	2,0	11	4,2	0,15	9,7	4,9	11	4,5	5,2	0,85	4,91	±4,12
Ensaio “B”	Compos. Leito + Comb. (mg/kg)		31	15	69	357	36	31	239	1255	8619	11806	168		
	Factor de Enriquecimento	C. Fundo	0,20	0,99	1,9	1,2	0,24	2,2	0,75	1,1	1,3	1,4	0,94	1,11	±0,60
		C. 1º Ciclone	0,45	0,98	4,9	2,4	0,25	7,7	2,8	2,1	2,1	2,8	0,93	2,50	±2,17
		C. 2º Ciclone	0,42	1,3	4,4	2,9	0,23	5,7	6,6	2,4	3,4	3,6	0,83	2,90	±2,13
Ensaio “C”	Compos. Leito + Comb. (mg/kg)		36	13	41	157	39	29	124	543	7466	8391	156		
	Factor de Enriquecimento	C. Fundo	0,09	0,60	3,86	0,78	0,13	3,37	0,52	0,76	0,65	0,72	0,54	1,09	±1,27
		C. 1º Ciclone	0,14	0,91	11	2,1	0,19	9,8	2,0	2,2	3,5	4,0	2,3	3,50	±3,71
		C. 2º Ciclone	0,15	0,83	8,2	3,0	0,12	11	2,9	2,9	4,3	5,7	0,74	3,58	±3,40
Ensaio “D”	Compos. Leito + Comb. (mg/kg)		42	14	24	19	49	30	47	56	8023	7210	161		
	Factor de Enriquecimento	C. Fundo	0,02	0,57	0,88	0,51	0,15	0,51	0,51	1,30	0,31	0,88	0,51	0,56	±0,36
		C. 1º Ciclone	0,15	1,1	17	3,6	0,02	6,0	0,99	6,0	3,0	4,8	0,99	4,00	±4,94
		C. 2º Ciclone	0,07	0,52	6,4	3,7	0,05	4,4	0,48	6,5	2,7	5,3	0,48	2,77	±2,58
Global	FEME		0,17	0,93	6,57	2,35	0,15	5,59	2,24	3,30	2,35	3,27	0,85		
	Desvio padrão		±0,14	±0,42	±4,76	±1,20	±0,07	±3,35	±1,93	±3,11	±1,40	±1,77	±0,49		
C. Fundo	FEMER		0,08	0,67	2,16	0,96	0,16	1,91	0,86	1,06	0,91	1,23	0,68		
	Desv. Padrão		±0,08	±0,21	±1,24	±0,38	±0,05	±1,19	±0,54	±0,23	±0,52	±0,54	±0,20		
C. 1º Ciclone	FEMER		0,20	0,94	10,04	2,64	0,14	7,27	2,12	3,09	2,45	3,64	1,16		
	Desv. Padrão		±0,16	±0,12	±5,55	±0,69	±0,10	±1,90	±0,83	±1,97	±1,01	±0,93	±0,79		
C. 2º Ciclone	FEMER		0,23	1,16	7,49	3,44	0,14	7,60	3,74	5,76	3,70	4,95	0,72		
	Desv. Padrão		±0,16	±0,64	±2,78	±0,61	±0,08	±2,99	±2,66	±4,08	±0,84	±0,91	±0,17		

Comb.: Combustível; C. Fundo: Cinza de Fundo; C. 1º Ciclone: Cinzas do 1º Ciclone; C. 2º Ciclone: Cinzas do 2º Ciclone; FEME.: Factor de Enriquecimento Médio do Elemento; FEMR: Factor de Enriquecimento Médio do Resíduo; FEMER: Factor de Enriquecimento Médio do Elemento por tipologia de Resíduo; D.P.: Desvio Padrão

Relativamente aos valores obtidos no Quadro 8.5 consideram-se relevante os seguintes comentários e observações:

- a) As cinzas de fundo apresentam valores menores do FE do que as cinzas provenientes dos ciclones, tal como se pode verificar pela análise da coluna referente aos FEMR. Estes dados são concordantes com os resultados obtidos por Danihelka *et al.* (2003), uma vez que este autor demonstrou, igualmente, que os FE, dos diversos elementos analisados, são mais elevados em relação às cinzas volantes do que em relação às cinzas de fundo;
- b) As cinzas do 1º ciclone apresentam menores valores de FE do que as cinzas do 2º ciclone, com excepção das cinzas volantes produzidas no ensaio “C”, tal como se pode observar na coluna referente aos FEMR;
- c) No conjunto das cinzas de fundo verificou-se que os elementos As, Cd, Cu, Hg, Pb, Fe e Sn apresentaram valores de FE médios (FEMER) inferiores à unidade. Isto significa que a concentração, de cada um destes elementos, é mais reduzida neste tipo de resíduo do que no material original (Leito + combustível). Verifica-se, portanto, um empobrecimento de cada um destes elementos nas cinzas de fundo em relação àqueles materiais;
- d) No conjunto das cinzas de fundo verificou-se o enriquecimento relativamente aos parâmetros Cr, Ni, Zn e Al. O elemento Cr foi aquele que apresentou um maior FEMER;
- e) De um modo geral, as cinzas volantes apresentaram um comportamento idêntico relativamente ao FEMER. Apenas os elementos As e Hg, nos dois tipos de cinzas volantes, o Cd nas cinzas do 1º ciclone e o Sn nas cinzas do 2º ciclone, revelaram uma tendência para o empobrecimento. Todos os restantes elementos manifestaram uma clara propensão para o seu enriquecimento, neste tipo de cinzas;
- f) O elemento que mais se concentrou nas cinzas do 1º ciclone foi o Cr, seguido do Ni. Nas cinzas do 2º ciclone, estes foram também os elementos que mais se acumularam. No entanto, o Ni foi o elemento que sofreu um enriquecimento maior.

8.1.4 AVALIAÇÃO GLOBAL DO COMPORTAMENTO DOS METAIS PESADOS

Uma das questões que se pode colocar nesta fase é “qual o comportamento verificado no conjunto dos quatro ensaios de incineração realizados, de cada um dos elementos estudados, em termos de emissão para a atmosfera?” A análise do comportamento de cada metal pode ser efectuada ensaio a ensaio, ou considerando-se a totalidade dos quatro ensaios de incineração. Procurou-se apresentar resposta para as duas abordagens.

No Quadro 8.7 encontram-se os dados da média da percentagem de perda para a atmosfera, o desvio padrão dessa percentagem de perda para a atmosfera e o número de observações (n) consideradas nestes dois cálculos.

O número de observações consideradas foi diferente nos quatro (ensaios), quanto a alguns dos parâmetros. Tal facto deve-se aos motivos já explicados, relativamente à constatação da existência de um teor final do elemento, superior ao teor introduzido inicialmente nesse mesmo sistema.

São apresentados ainda, no Quadro 8.8, os pontos de fusão (PF) e de ebulição (PE) de alguns compostos usuais desses metais e que foram analisados no presente trabalho experimental. Estes dados poderão servir de contributo na avaliação das causas das emissões de metais para a atmosfera.

Quadro 8.7 – Média da percentagem de perda para a atmosfera, desvio padrão das percentagens de perda e número de observações consideradas

Parâmetro	Média da percentagem de perda (%)	Desvio padrão da percentagem de perda (%)	n
As	94,9	±4,5	4
Cd	66,0	±7,9	4
Cr	n.a.	n.a.	0
Cu	37,3	±13,0	4
Hg	92,8	±2,6	4
Ni	31,2	n.a.	1
Pb	44,5	±29,3	4
Zn	28,2	±17,3	4
Fe	39,9	±16,1	4
Al	25,3	±4,7	3
Sn	64,1	±9,1	4

n.a.: não aplicável, devido à impossibilidade de se efectuarem os cálculos necessários.

De acordo com os dados indicados no Quadro 8.6 e no Quadro 8.7 os parâmetros Hg e As exibiram, no conjunto dos quatro ensaios de incineração, emissões para a atmosfera sempre superiores a 90% e com uma constância relativa nas perdas muito considerável, como se pode deduzir do respectivo desvio-padrão. Exibiram também valores de FE reduzidos nos resíduos produzidos. Estes dados demonstram a elevada tendência para a volatilização, destes dois elementos, neste tipo de ensaios.

Os dados obtidos por Paolietti (2002) são concordantes com os obtidos no presente trabalho, no que diz respeito ao elemento As. Este elemento apresentou valores de FE mais elevados nas cinzas volantes. No entanto, em termos de remoção da massa absoluta, os maiores valores registaram-se nas cinzas de fundo. De acordo com esta autora, este comportamento poderá encontrar-se relacionado com a formação de compostos oxianiónicos (arsenatos).

De acordo com Saenger e Werther (1999), nos sistemas de incineração que operem a temperaturas superiores a 700°C, e nos quais o teor de cloro é elevado, o mercúrio é volatilizado no reactor e emitido para a atmosfera na forma de HgCl_3^- e/ou de HgCl_4^- . No Quadro 8.8 é possível igualmente verificar que algumas formas de mercúrio apresentam elevada volatilidade associada, expressa nos indicadores apresentados. As formas de arsénio são igualmente voláteis a temperaturas relativamente reduzidas, como se pode observar pelos pontos de fusão e ebulição, deste elemento, indicados no Quadro 8.8.

O parâmetro Pb apresentou uma percentagem de perda média relativamente reduzida. No entanto, esta percentagem de perda média não foi constante nos quatro ensaios de incineração. A provar a falta de constância basta considerar o valor do desvio-padrão associado, que é de 29,3%.

Nos ensaios onde apenas se incinerou lama Biogran[®] (ensaios “A” e “B”) as percentagens de emissão deste metal para a atmosfera, foram menores do que as percentagens de emissão verificadas no ensaio de co-combustão de lama e carvão (ensaio “D”) e no ensaio de combustão isolada de carvão (ensaio “D”). Nos ensaios “C” e “D” verificou-se, igualmente, uma redução dos valores de FE, relativamente aos restantes ensaios de mono-combustão de lamas.

Estes factos sugerem que o uso de carvão como combustível, contribuiu para o aumento das emissões de Pb para a atmosfera. Este aumento da emissão poderá explicar-se pelos seguintes motivos:

- a) o peso da emissão deste elemento na forma particulada e na forma gasosa; e/ou
- b) a formação de cloretos e óxidos de chumbo em proporções distintas, nos quatro ensaios de incineração. As formas de cloreto de chumbo (Por exemplo PbCl_2 e PbCl_4) apresentam menores valores de PF e de PE do que algumas formas de óxido de chumbo (por exemplo PbO).

Os parâmetros Cd e o Sn, com uma média de percentagem de perda média para a atmosfera que rondou os 2/3 da massa inicialmente introduzida, apresentaram um desvio-padrão não muito elevado da percentagem de perdas para a atmosfera (cerca de 8 e 9%, respectivamente). Isto implica percentagens de perda consideráveis e relativamente constantes nos quatro ensaios de incineração. Tal facto poderá significar que as perdas se verificaram devido à formação de partículas que não foram retidas nos ciclones e/ou à formação de compostos na forma gasosa, através da formação dos respectivos cloretos metálicos, tal como se pode admitir através da observação dos dados constantes no Quadro 8.8.

No caso do Cd verificou-se, para além dos valores semelhantes de percentagem de perda média, que o material onde mais se registou maior acumulação deste elemento, em termos de massa absoluta, foi nas cinzas de fundo. Apesar deste facto, os valores de FE crescentes,

desde as cinzas de fundo até às cinzas volantes indicam uma volatilidade elevada deste elemento e a tendência para a sua acumulação nos ciclones.

O parâmetro Al foi o elemento que apresentou uma transferência para a atmosfera mais reduzida. A percentagem de perda e o respectivo desvio-padrão, indicador da sua reduzida variabilidade, foram de 25,3% e 4,7%, respectivamente. Isto significa que a forma predominante deste metal deverá ter sido o óxido de alumínio (Al_2O_3), cujos PF e PE são superiores a 2000°C.

O Al comportou-se de um modo semelhante a alguns dos elementos indicados. O recurso ao carvão como combustível, promoveu o aumento da percentagem de perda, deste elemento, para a atmosfera, assim como conduziu ao aumento das diferenças de FE, entre cinzas volantes e as cinzas de fundo. Este facto poderá ter sido devido a uma emissão de partículas mais elevada e/ou a uma maior formação de compostos de alumínio mais voláteis, nomeadamente do cloreto de alumínio.

Os parâmetros Cu, Ni, Zn e Fe apresentaram valores de percentagem de perda média variáveis entre 28,2% e 39,9%. Estes valores médios de perda para a atmosfera apresentaram uma consistência moderada nos vários ensaios realizados (desvios-padrão entre 13,0% e 17,3%).

O elemento Ni apresentou um comportamento semelhante ao do Cu. O ensaio de mono-combustão de carvão conduziu às maiores diferenças entre os FE das cinzas de fundo e os das cinzas dos ciclones. Uma das diferenças mais significativas verificadas diz respeito ao nível de FE registado: os valores de FE do Ni foram superiores aos valores de FE do Cu.

Não foi possível estabelecer qualquer relação, entre estes ensaios, relativamente ao Ni, devido ao facto de apenas no ensaio “D” ter sido possível efectuar o balanço de massa e, portanto, quantificar a emissão deste elemento para a atmosfera. A baixa percentagem de perda para a atmosfera ocorrida neste ensaio, poderá dever-se, provavelmente, aos elevados valores de PF e de PE, das formas do cloreto e do óxido deste elemento.

No ensaio de mono-combustão de carvão (ensaio “D”), verificou-se uma percentagem de perda de Zn, de cerca de 5%. Verificou-se, também, que os valores de FE das cinzas dos ciclones, foram elevados (6,0 e 6,5). Estes dois factos poderão indiciar que os ciclones foram especialmente eficazes na retenção deste elemento.

Nos restantes ensaios, os valores de FE foram mais reduzidos do que aqueles registados no ensaio “D”, com excepção do valor de FE das cinzas do 2º ciclone do ensaio “A” (11). Isso é concordante, aliás, com o valor absoluto da massa de Zn determinada neste resíduo (25% do total de zinco encontrado nos três resíduos gerados). Estes valores mais reduzidos de FE poderão justificar as percentagens de emissão, para a atmosfera, mais elevadas nestes três ensaios.

O comportamento do Fe foi diferente nos quatro ensaios de incineração. Nos ensaios onde apenas se incinerou a lama Biogran[®] (ensaios “A” e “B”), as perdas para a atmosfera foram muito semelhantes entre si, 29,2% (ensaio “A”) e 30,8% (ensaio “B”). No ensaio “C”, ensaio onde se procedeu à co-combustão de lama e carvão, o valor da percentagem de perda aumentou ligeiramente (percentagem de perda de 36%). No ensaio “D”, ensaio de mono-combustão de carvão, esta percentagem de perda foi, ainda, superior (63,8%). Estes dados parecem sugerir que a inclusão de carvão na incineração promoveu a libertação mais intensa deste elemento para a atmosfera. Mais uma vez, a explicação para este facto poderá encontrar-se relacionada com a maior libertação deste elemento na forma particulada ou devido à formação de cloreto de ferro, quando o carvão é incinerado.

O elemento Cu apresentou percentagens de emissões médias relativamente reduzidas, devido aos factores já indicados e relativos aos PF e PE. De acordo com os valores de FE este elemento acumulou-se, de um modo geral, nas cinzas dos ciclones.

Este elemento pautou-se, ainda, pela ausência de um padrão uniforme no seu comportamento relativamente à libertação para a atmosfera. Este comportamento implica que não se consiga estabelecer uma relação evidente entre o combustível e a emissão do metal para a atmosfera.

Os dados indicados parecem sugerir, no entanto, que a inclusão de carvão no processo de incineração promoveu o aumento da diferença entre os valores de FE das cinzas de fundo e das cinzas dos ciclones, o que significa, aparentemente, que o carvão contribuiu para o aumento da concentração de Cu nas cinzas dos ciclones.

A libertação de Cu para a atmosfera só poderá ser justificada em termos individuais, através da indicação de compostos previsivelmente formados, em cada um dos ensaios de incineração, ou através da formação diferenciada, em cada um dos ensaios de incineração, de

partículas que não foram retidas nos ciclones. Relativamente aos compostos, de acordo com os dados indicados no Quadro 8.8, o cloreto de cobre é significativamente mais volátil, à temperatura dos ensaios de incineração (850°C), que o óxido de cobre.

Os dados obtidos quanto aos parâmetros Al, Cu e Fe, são concordantes com os indicados por Jung *et al.* (2004), quando efectuaram um extenso levantamento bibliográfico e analisaram os diversos resíduos provenientes da incineração em leito fluidizado de resíduos sólidos urbanos. De acordo com estes autores, estes metais são retidos, preferencialmente, nas cinzas de fundo.

A análise do comportamento do Cr deverá ser ponderada com maior cuidado, tendo em conta os factos relativos às entradas e saídas daquele metal nos quatro ensaios de incineração. Pode, no entanto, constatar-se que as cinzas produzidas nos ciclones, em particular no 1º, apresentaram valores de FE consideravelmente superiores aos das cinzas de fundo.

Em trabalhos efectuados por Paoletti (2002), os maiores valores de concentração deste elemento registaram-se nas cinzas de fundo. Estes dados poderão indicar que a “dopagem” por Cr, independentemente da sua causa, terá promovido a acumulação deste elemento nos ciclones.

A perda para atmosfera dependerá no nível de contaminação e/ou de desgaste dos diversos componentes do reactor. Sabe-se, no entanto, que as diversas formas de Cr apresentam valores de PE e PF elevados, com excepção da forma CrO_3 , que apresenta um PF de 190°C e um PE de 250°C, tal como se pode constatar pelo Quadro 8.8.

Quadro 8.8 – Pontos de fusão e de ebulição de algumas formas dos metais analisados

Forma do metal	Ponto de fusão	Ponto de ebulição
As	817,0 °C	613°C
AsCl ₃	-16°C	130°C
As ₂ O ₃	313°C	460°C
Cd	320,9 °C	765°C
CdCl ₂	568°C	970°C
CdO	1500°C	1559°C
Cr	1857,0 °C	2672°C
CrCl ₂	815°C	1120°C
CrCl ₃	1150°C	1300°C
CrO ₃	190°C	250°C
Cr ₂ O ₃	2450°C	3000°C
Cu	1083,0 °C	2567°C
CuCl	422°C	1490°C
Cu ₂ O	1230°C	1800°C
Hg	-38,87 °C	356,6°C
HgCl ₂	280°C	303°C
Hg ₂ Cl ₂	525°C	383°C
HgO	500°C	Nd
Ni	1453,0 °C	2732°C
NiCl ₂	1001°C	993°C
NiO	1960°C	Nd
Pb	327,5 °C	1740°C
PbCl ₂	500°C	953°C
PbCl ₄	-15°C	50°C
PbO	888°C	Nd
PbO ₂	290°C	Nd
Zn	419,6 °C	907°C
ZnCl ₂	275°C	756°C
ZnO	2248°C	sublima a 1800°C
Fe	1535 °C	2750°C
FeCl ₂	674°C	1023°C
FeO	1370°C	decomposição a 3414°C
Fe ₃ O ₄	1600°C	Nd
Al	660,37 °C	2467°C
AlCl ₃	192,6°C	180°C
Al ₂ O ₃	2054°C	3000°C
Sn	231,9 °C	2270°C
SnCl ₂	247°C	623°C
SnO ₂	1927°C	1900°C

Nd: Não disponível; Fonte: www.webelements.com e www.chemicalelements.com

8.2 COMPORTAMENTO FACE À LIXIVIAÇÃO, DOS RESÍDUOS E MATERIAIS ANALISADOS

Nesta segunda fase pretendeu-se analisar os resultados relativos aos ensaios de lixiviação efectuados sobre o material do leito, sobre os combustíveis e sobre os resíduos provenientes dos quatro ensaios de incineração.

8.2.1 ELABORAÇÃO DE UM ÍNDICE QUÍMICO COMO MÉTODO PARA A ORDENAÇÃO QUÍMICA DOS DIVERSOS MATERIAIS ANALISADOS

A classificação de um resíduo pode ser baseada num conjunto mais ou menos amplo de parâmetros físico-químicos e/ou ecotoxicológicos. Para além da escolha do conjunto de parâmetros a considerar, a importância, ou a ponderação, a atribuir a cada um deles, representa uma questão altamente controversa.

Um dos objectivos do presente trabalho consistiu na elaboração de dois Índices Químicos, cujos objectivos eram o de ordenar, do ponto de vista químico, os diferentes materiais analisados. Os dois Índices Químicos elaborados foram denominados de Índice Químico Efectivo (IQE) e de Índice Químico Potencial (IQP).

O primeiro reflecte a concentração no lixiviado dos diversos elementos estudados, traduzindo, portanto, a emissão efectiva dos elementos do material para o agente lixiviante. O segundo índice indica a emissão potencial, do material para um dado agente lixiviante, ou seja, procura representar o máximo de lixiviação de cada um desses materiais. Pelo facto de se tratar de uma emissão potencial, os valores destes índices químicos foram calculados a partir da concentração total nos resíduos, isto é, foram obtidos a partir resultados determinados nos ensaios de digestão.

Em termos práticos, a emissão efectiva foi definida a partir dos teores da concentração dos diversos elementos considerados, no lixiviado, expressos em mg/L. Por oposição a emissão potencial foi definida a partir dos teores de concentração máximos potencialmente lixiviáveis pelo resíduo. Para que fosse possível a comparação dos dois tipos de índices, aquando da

elaboração do IQP, as concentrações obtidas na quantificação da massa total dos resíduos, inicialmente expressas em massa do elemento por unidade de massa de resíduo, foram convertidas em mg/L, recorrendo à razão líquido-sólido de dez. Por exemplo, a digestão das escórias provenientes do ensaio de incineração “A” conduziu a uma concentração de 372 mg Pb/kg. Se se admitir que este material é colocado sob condições de lixiviação sob uma razão líquido-sólido de 10 L/kg, então, a concentração máxima deste elemento no lixiviado seria de 37,2 mg/L.

Em qualquer dos casos foram definidos os valores máximo e mínimo de cada um dos índices. Este assunto será discutido mais adiante.

O IQE elaborado, foi baseado nos limites de concentração, admissíveis nos lixiviados, definidos no documento CEMWE. Consideraram-se os limites de concentração dos parâmetros físico-químicos seleccionados neste trabalho e presentes no referido documento. A concepção do IQE considerou as três fases seguintes:

- 1) Cálculo dos **Equivalentes de Toxicidade**: O cálculo dos Equivalentes de Toxicidade foi efectuado através da conversão de cada concentração-limite, indicada no CEMWE, de “mg/L” para “ $\mu\text{mol/L}$ ”. Seguidamente estabeleceu-se a razão entre o limite do parâmetro com maior perigosidade, isto é, aquele que apresenta menor Concentração-Limite (expressa em $\mu\text{mol/L}$), e os limites de concentração, também expressos em $\mu\text{mol/L}$, de cada um dos parâmetros físico-químicos considerados;
- 2) O cálculo da **Toxicidade Relativa**, para cada parâmetro, foi efectuado através da multiplicação do Equivalente de Toxicidade, de cada parâmetro, pela concentração, de cada parâmetro, determinado nos lixiviados (IQE) ou nos digeridos (IQR) (em $\mu\text{mol/L}$);
- 3) O cálculo do **Nível de Toxicidade** de cada amostra, resultou do somatório do conjunto das Toxicidades Relativas determinadas.

Apresentam-se, no Quadro 8.9, as Concentrações-Limite, expressas em “mg/L” e em “ $\mu\text{mol/L}$ ”, bem como os Equivalentes de Toxicidade, de cada parâmetro considerado para a elaboração do Índice Químico. O Equivalente de Toxicidade traduz, numa escala de [0;1], a toxicidade de cada parâmetro, expressa em função do parâmetro considerado pelo CEMWE, como mais tóxico.

Quadro 8.9 – Equivalentes de Toxicidade dos parâmetros considerados no IQE

Parâmetro	Concentração Limite CEMWE		Equivalente de Toxicidade
	(mg/L)	($\mu\text{mol/L}$)	
Hg	0,05	0,25	1,000
As	0,05	0,67	0,374
Comp. Fenólicos ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^-$)	0,1	1,06	0,235
Cd	0,2	1,78	0,140
CrVI	0,1	1,92	0,130
Pb	0,5	2,41	0,103
Cianetos livres (CN^-)	0,1	3,84	0,065
Cu	0,5	7,87	0,032
Ni	0,5	8,52	0,029
Cr	0,5	9,62	0,026
Sn	2	16,85	0,015
Zn	2	30,60	0,008

Pode concluir-se, portanto, que quanto maior for o Equivalente de Toxicidade, maior será a perigosidade do parâmetro e, portanto, maior será a contribuição desse parâmetro para o Índice Químico. Do Quadro 8.9 conclui-se que o parâmetro mais perigoso é o mercúrio, seguido do arsénio. Por oposição, o zinco é o parâmetro menos perigoso e, portanto, aquele que menos contribui, em condições de concentração idêntica a outro parâmetro, para um Índice Químico elevado.

Os valores dos Índices Químicos de cada lixiviado são apresentados e discutidos seguidamente.

8.2.1.1 APLICAÇÃO DO ÍNDICE QUÍMICO AOS DIFERENTES MATERIAIS ANALISADOS

8.2.1.1.1 APLICAÇÃO DO ÍNDICE QUÍMICO EFECTIVO

Como foi anteriormente referido o IQE de cada lixiviado foi obtido através da multiplicação do Equivalente de Toxicidade (indicado no Quadro 8.9) de cada parâmetro físico-químico, pela concentração (em $\mu\text{mol/L}$), determinado no lixiviado, de cada um dos parâmetros considerados.

No Quadro 8.10 são indicados os valores de IQE_{min} e IQE_{máx}. O IQE_{min} e o IQE_{máx} foram elaborados do seguinte modo: a) o IQE_{min} foi definido considerando como zero as concentrações cujos respectivos valores eram inferiores ao limite de quantificação; b) o IQE_{máx} foi definido considerando como concentração o valor do limite de quantificação quando um dado parâmetro apresentou um valor inferior ao limite de quantificação.

Por exemplo, se a concentração do parâmetro “P” no lixiviado “L” for inferior ao limite de quantificação “D”, o IQE_{min} foi determinado considerando como concentração, do parâmetro “P” no lixiviado “L”, o valor zero. Pelo contrário o IQE_{máx} foi estabelecido considerando como concentração do parâmetro “P” no lixiviado “L” o valor “D” (limite de quantificação).

Para efeitos de elaboração do IQE foram considerados os parâmetros As, Cd, Cr, Cu, Zn, Pb, Ni, Hg, Sn, Cr (VI), e ainda os compostos fenólicos e os cianetos livres.

Quadro 8.10 – Valores de IQE, mínimo e máximo de cada um dos lixiviados analisados.

Origem do material	Lixiviado produzidos por...	IQE min	IQE máx
Material do Leito	Areia	0,39	0,78
Combustível	Biogran [®]	3,61	3,77
	Carbocol [®]	0,21	0,70
Ensaio “A”	Escórias	0,08	0,59
	Cinzas 1º ciclone	0,39	0,73
	Cinzas 2º ciclone	1,64	1,89
Ensaio “B”	Escórias	0,02	0,54
	Cinzas 1º ciclone	0,03	0,53
	Cinzas 2º ciclone	0,48	0,84
Ensaio “C”	Escórias	0,27	0,65
	Cinzas 1º ciclone	3,88	4,13
	Cinzas 2º ciclone	4,06	4,40
Ensaio “D”	Escórias	0,00	0,53
	Cinzas 1º ciclone	0,45	0,80
	Cinzas 2º ciclone	0,34	0,84

IQE_{min}: Menor valor possível de Índice Químico Efectivo; IQE_{máx}: Maior valor possível de Índice Químico Efectivo

Para uma mais fácil visualização e percepção dos IQE dos materiais analisados, é apresentado, através de um modo gráfico (Figura 8.49), o valor de IQE dos lixiviados dos materiais analisados.

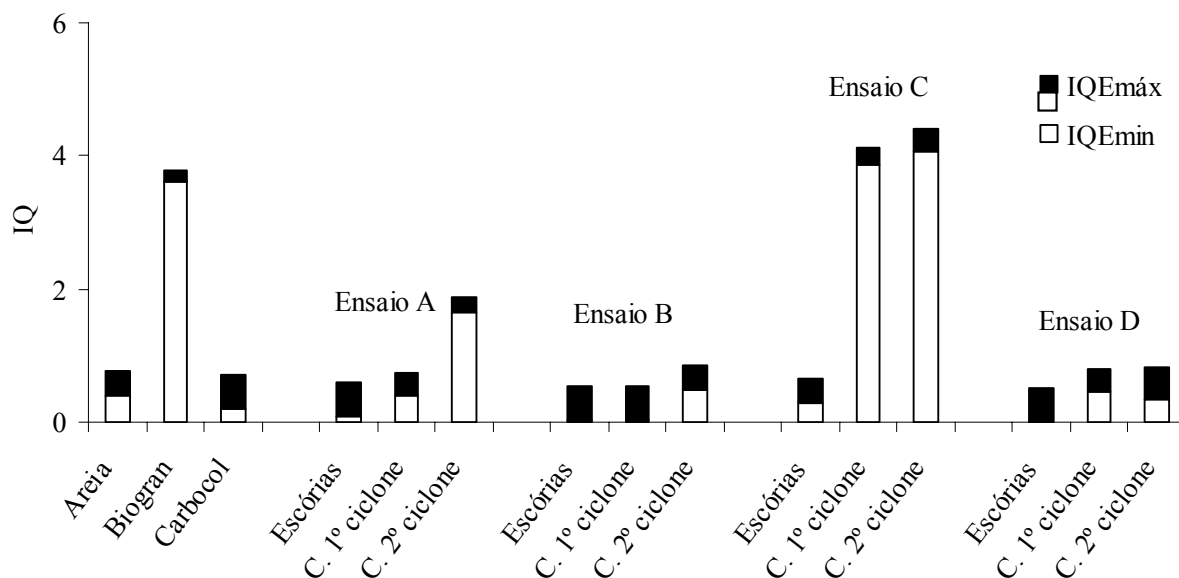


Figura 8.49 – IQE, mínimo e máximo, dos lixiviados produzidos pelos materiais analisados

A observação dos dados constantes no Quadro 8.10 e na Figura 8.49 permitiu apresentar as seguintes conclusões:

- Do conjunto dos materiais iniciais, o lixiviado produzido pela lama Biogran[®] foi aquele que apresentou um IQE mais elevado (entre 3,61 e 3,77), seguido do lixiviado produzido pela areia utilizada no leito, com IQE entre 0,39 e 0,78 e, finalmente, o carvão Carbocol[®], com um valor de IQE variável entre 0,21 e 0,70;
- As cinzas volantes apresentaram valores de IQE mais elevados do que os valores de IQE das respectivas escórias;
- Os valores de IQE das cinzas volantes do ensaio de incineração “C” foram claramente superiores aos valores de IQE das cinzas volantes dos restantes ensaios de incineração. Dado que este ensaio foi resultado da co-combustão de lama Biogran[®] e de carvão Carbocol[®], considera-se a hipótese da co-combustão ter promovido a formação de compostos metálicos ou outros, que se terão acumulado nos dois ciclones e que apresentaram, muito provavelmente, uma capacidade de lixiviação superior à dos compostos formados nos restantes ensaios de incineração;

- d) Os valores de IQE referentes aos materiais análogos, provenientes dos ensaios “A”, “B” e “D”, são semelhantes, à excepção do lixiviado das cinzas do 2º ciclone do ensaio “A”.

8.2.1.1.2 APLICAÇÃO DO ÍNDICE QUÍMICO POTENCIAL

No Quadro 8.11 são apresentados os valores de IQP mínimo e máximo dos materiais estudados. Tal como foi anteriormente referido estes valores dos índices foram determinados de acordo com os resultados obtidos na digestão de cada um dos materiais. Representam, portanto, e tal como o seu nome indica, o potencial de libertação, isto é, o máximo de lixiviação admissível, de cada material, em condições de lixiviação semelhantes aos ensaios efectuados no presente trabalho. Para efeitos de elaboração do IQP, foram considerados os parâmetros As, Cd, Cr, Cu, Zn, Pb, Ni, Hg e Sn. A explicação dos valores mínimo e máximo dos IQP foi anteriormente indicada.

Quadro 8.11 – Valores de IQP, mínimo e máximo de cada um dos lixiviados analisados.

Origem do material	Digerido produzido por...	IQPmin	IQPmáx
Material do Leito	Areia	15,35	19,78
Combustível	Biogran [®]	93,24	99,34
	Carbocol [®]	58,00	69,78
Ensaio “A”	Escórias	68,67	69,99
	Cinzas 1º ciclone	132,95	133,83
	Cinzas 2º ciclone	351,40	353,12
Ensaio “B”	Escórias	65,41	69,24
	Cinzas 1º ciclone	149,94	153,72
	Cinzas 2º ciclone	202,96	207,13
Ensaio “C”	Escórias	31,24	33,27
	Cinzas 1º ciclone	91,93	93,43
	Cinzas 2º ciclone	98,23	101,03
Ensaio “D”	Escórias	6,03	10,51
	Cinzas 1º ciclone	40,56	46,74
	Cinzas 2º ciclone	24,79	27,76

IQPmin: Menor valor possível de Índice Químico Potencial; IQPmáx: Maior valor possível de Índice Químico Potencial

Para uma mais fácil visualização e percepção dos IQP dos materiais analisados, é apresentado de um modo gráfico (Figura 8.50), o valor de IQP dos lixiviados dos materiais analisados.

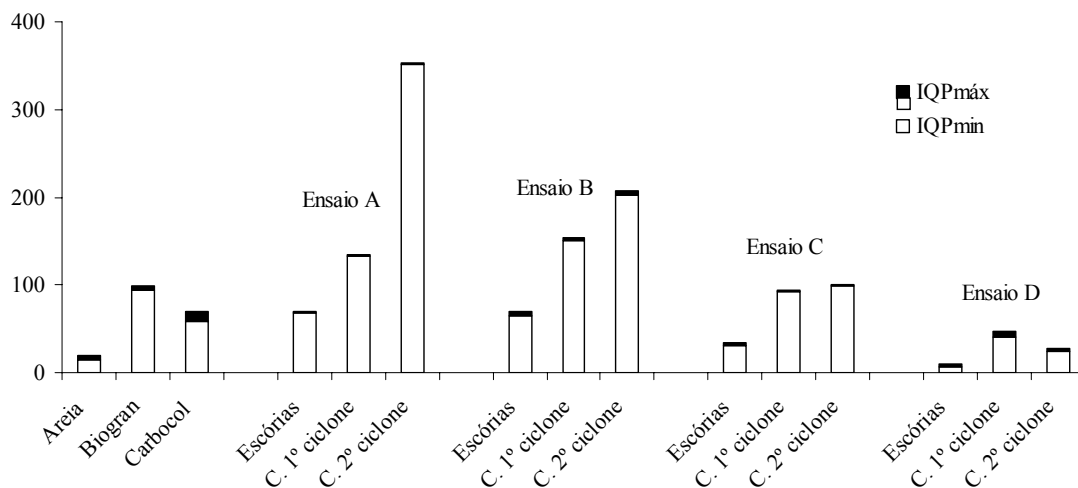


Figura 8.50 – IQP, mínimo e máximo, dos materiais analisados

A observação dos dados constantes no Quadro 8.11 e na Figura 8.50 permitiu retirar as seguintes conclusões:

- Do conjunto dos materiais iniciais, o lixiviado produzido pela lama Biogran[®] foi aquele que apresentou um IQP mais elevado (entre 93,24 e 99,34), seguido do lixiviado produzido pelo carvão Carbocol[®], com IQP entre 58,00 e 69,78 e finalmente a areia utilizada, com um IQP variável entre 15,35 e 19,78;
- As cinzas volantes produziram valores de IQP mais elevados do que os IQP das respectivas escórias;
- O ensaio de incineração “A” produziu materiais com uma composição físico-química “equivalente” mais elevada do que os materiais provenientes dos restantes ensaios de incineração. Este facto implica que os resíduos provenientes deste ensaio de incineração apresentem maiores valores de IQP. Por oposição, os resíduos produzidos no ensaio “D” são aqueles que apresentam menores valores de IQP.

8.2.1.2 AVALIAÇÃO GLOBAL DOS ÍNDICES QUÍMICOS OBTIDOS

Os ensaios de lixiviação relativos aos resíduos provenientes dos ensaios de mono-combustão de lama Biogran[®] (ensaios “A” e “B”), conduziram a valores de IQE e IQP proporcionalmente inversos aos valores de massa de lama Biogran[®] aplicados em cada ensaio de incineração.

Isto significa que os resíduos produzidos no ensaio de incineração “A”, apesar de serem provenientes do ensaio onde foi utilizada uma menor massa de lama Biogran[®] como combustível, lixiviaram de um modo mais intenso os elementos químicos definidos no IQE, do que os resíduos provenientes do ensaio de incineração “B”. Apresentaram, igualmente, uma maior concentração, dos elementos considerados no cálculo do IQP, do que os resíduos provenientes do ensaio “B”.

A questão que se coloca é portanto: Por que razão os resíduos provenientes do ensaio “B” (ensaio onde foi considerada uma maior massa de combustível) apresentaram uma menor concentração dos elementos químicos, relativamente aos resíduos provenientes do ensaio “A”? A resposta a esta questão poderá encontrar-se relacionada com a maior taxa de emissão destes elementos, para a atmosfera, verificada no ensaio “B”.

Os valores de IQE dos lixiviados produzidos a partir dos resíduos provenientes dos ensaios de mono-combustão (ensaios “A”, “B” e “D”), foram inferiores aos valores de IQE dos lixiviados obtidos no ensaio de co-combustão (ensaio “D”). Uma vez que a massa total de combustível no ensaio “C” foi inferior à massa total em cada um dos ensaios “A” e “B” e ligeiramente superior à massa total de combustível do ensaio “D”, considerou-se que a co-combustão conduziu a uma maior formação de compostos lixiviáveis (no universo dos elementos considerados na elaboração do IQE), nas condições de lixiviação aplicadas, e/ou a uma maior lixiviação de elementos que apresentam maiores valores associados de Equivalentes de Toxicidade.

8.2.2 DETERMINAÇÃO DO CARÁCTER ECOTÓXICO/TÓXICO DOS RESÍDUOS

Tal como havia sido anteriormente referido procedeu-se à classificação dos resíduos e dos materiais envolvidos nos ensaios, quanto ao seu carácter tóxico/ecotóxico. A metodologia de classificação dos resíduos foi baseada na regulamentação técnica indicada no documento CEMWE, elaborado pelo Ministério Francês do Ambiente. Esta metodologia de classificação foi, entretanto, alterada pela equipa da UBiA em Lapa (2004) e Lapa *et al.* (2002b). Esta metodologia foi apresentada no capítulo anterior.

Recorda-se que este documento propõe como método para a definição do carácter tóxico/ecotóxico de um resíduo, a comparação da concentração de um conjunto de parâmetros físico-químicos, nos lixiviados produzidos por esses resíduo, com os valores de concentração máximos admissíveis nos lixiviados, apresentados nesse documento.

Deste modo, cada um dos resíduos produzidos nos quatro ensaios de incineração, tal como o material utilizado no leito e cada um dos combustíveis, foram submetidos ao ensaio de lixiviação indicado no CEMWE. Discute-se, neste capítulo, o carácter tóxico/ecotóxico de cada um desses materiais/resíduos, com base na comparação entre os resultados da caracterização físico-química obtida nos lixiviados e os limites definidos no CEMWE.

A observação de concentrações, de pelo menos um dos parâmetros físico-químico, acima da concentração-limite indicada no CEMWE, conduz à classificação do resíduo como Tóxico. Relativamente aos parâmetros ecotoxicológicos, no caso de se verificar um valor de CE_{50} , nos lixiviados inferior ao limite definido no CEMWE, isso conduz à classificação do resíduo como ecotóxico. A observação dos limites físico-químicos e ecotoxicológicos indicados no CEMWE, conduzirá à conclusão de inexistência de evidências que conduzam à classificação do resíduo como ecotóxico/tóxico. Esta metodologia de classificação de resíduos foi apresentada no capítulo referente às metodologias desenvolvidas no trabalho experimental.

8.2.2.1 CARÁCTER TÓXICO E ECOTÓXICO DO MATERIAL DO LEITO E DOS COMBUSTÍVEIS

8.2.2.1.1 CARÁCTER TÓXICO E ECOTÓXICO DO MATERIAL USADO NO LEITO

No Quadro 8.12 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros físico-químicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir da areia e a verificação da observação, ou não, destes limites.

Quadro 8.12 – Verificação do carácter Tóxico da Areia (concentrações em mg/L)

Parâmetro	Concentração-limite indicada no CEMWE	Concentração no lixiviado	Cumprimento
As	>0,05	0,04	☺
Cd	>0,2	<0,03	☺
Cr	>0,5	<0,05	☺
Cu	>0,5	<0,04	☺
Hg	>0,05	<0,001	☺
Ni	>0,5	<0,06	☺
Pb	>0,5	<0,1	☺
Zn	>2	<0,01	☺
Sn	>2	<0,43	☺
CrVI	>0,1	<0,05	☺
Cianetos livres	>0,1	<0,01	☺
Comp. Fenólicos	>0,1	0,07	☺

☺: Verificação do limite indicado no documento CEMWE

Como se pode constatar pelos dados indicados no Quadro 8.12, o lixiviado produzido pela areia não apresentou qualquer parâmetro acima do limite definido pelo CEMWE, pelo que o material não foi considerado como tóxico.

No Quadro 8.13 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros ecotoxicológicos indicados no CEMWE, bem como a concentração determinada nos lixiviados produzidos a partir da areia e a situação de cumprimento destes limites.

**Quadro 8.13 – Verificação do carácter Ecotóxico da Areia (concentrações em % de diluição do
lixiviado)**

Parâmetro	CE ₅₀ indicado no CEMWE	CE ₅₀ do lixiviado	Cumprimento
<i>D. magna</i>	≤10	>95	☺
<i>V. fischeri</i>	≤10	>99	☺

☺: Verificação do limite indicado no documento CEMWE

De acordo com o indicado no Quadro 8.13, as CE₅₀ obtidas nos ensaios recorrendo aos indicadores *D. magna* e *V. fischeri*, permitiram concluir que o lixiviado produzido pela areia não produziu efeitos ecotóxicos sobre estes organismos.

Relativamente à areia, pode-se afirmar, de acordo com a metodologia adaptada do CEMWE, que não existem evidências para a considerar como tóxica ou ecotóxica.

8.2.2.1.2 CARÁCTER TÓXICO E ECOTÓXICO DA LAMA BIOGRAN[®]

No Quadro 8.14 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros físico-químicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir da lama Biogran[®] e a verificação de cumprimento destes limites.

Quadro 8.14 – Verificação do carácter Tóxico da lama Biogran® (concentrações em mg/L)

Parâmetro	Concentração-limite indicada no CEMWE	Concentração no lixiviado	Cumprimento
As	>0,05	<0,003	☺
Cd	>0,2	<0,03	☺
Cr	>0,5	0,14	☺
Cu	>0,5	0,37	☺
Hg	>0,05	<0,001	☺
Ni	>0,5	0,27	☺
Pb	>0,5	<0,1	☺
Zn	>2	0,22	☺
Sn	>2	<0,43	☺
CrVI	>0,1	0,09	☺
Cianetos livres	>0,1	<u>0,11</u>	☹
Comp. Fenólicos	>0,1	<u>1,08</u>	☹

☺: Verificação do limite indicado no documento CEMWE; ☹: Não verificação do limite indicado no documento CEMWE

A lama Biogran® foi considerada tóxica devido à concentração, nos lixiviados, acima do limite fixado dos parâmetros cianetos livres e compostos fenólicos. Apesar das respectivas concentrações se encontrarem abaixo dos limites indicados no CEMWE, os teores de Cr, Cr(VI) e Ni, neste material, encontravam-se relativamente próximos dos limites referidos no CEMWE.

No Quadro 8.15 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros ecotoxicológicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir da lama Biogran® e a situação de cumprimento destes limites.

Quadro 8.15 – Verificação do carácter Ecotóxico da lama Biogran® (concentrações em % de diluição do lixiviado)

Parâmetro	CE ₅₀ indicado no CEMWE	CE ₅₀ do lixiviado	Cumprimento
<i>D. magna</i>	≤10	15,9	☺
<i>V. fischeri</i>	≤10	88,1	☺

☺: Verificação do limite indicado no documento CEMWE

De acordo com o indicado no Quadro 8.15, os valores das CE₅₀ verificadas nos ensaios recorrendo aos indicadores *D. magna* e *V. fischeri* permitiram concluir que o lixiviado produzido pela lama Biogran® não produziu efeitos ecotóxicos sobre estes organismos.

Relativamente à lama Biogran®, pode-se afirmar, de acordo com a metodologia adaptada do CEMWE, que existem evidências para a mesma ser considerada como tóxica.

8.2.2.1.3 CARÁCTER TÓXICO E ECOTÓXICO DO CARVÃO CARBOCOL®

No Quadro 8.16 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros físico-químicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir do carvão Carbocol® e a situação de cumprimento destes limites.

Quadro 8.16 – Verificação do carácter Tóxico do carvão Carbocol® (concentrações em mg/L)

Parâmetro	Concentração-limite indicada no CEMWE	Concentração no lixiviado	Cumprimento
As	>0,05	<0,003	☺
Cd	>0,2	<0,03	☺
Cr	>0,5	<0,05	☺
Cu	>0,5	<0,04	☺
Hg	>0,05	<0,001	☺
Ni	>0,5	0,21	☺
Pb	>0,5	<0,1	☺
Zn	>2	0,83	☺
Sn	>2	<0,43	☺
CrVI	>0,1	<0,05	☺
Cianetos livres	>0,1	<0,01	☺
Comp. Fenólicos	>0,1	<0,05	☺

☺: Verificação do limite indicado no documento CEMWE

Como se pode constatar pelo exame do Quadro 8.16, o lixiviado produzido pelo carvão Carbocol® não apresentou qualquer parâmetro acima do limite definido pelo CEMWE, pelo que o material não foi considerado como tóxico.

No Quadro 8.17 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros ecotoxicológicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir do carvão Carbocol® e a verificação do cumprimento destes limites.

Quadro 8.17 – Verificação do carácter Ecotóxico do carvão Carbocol® (concentrações em % de diluição do lixiviado)

Parâmetro	CE ₅₀ indicado no CEMWE	CE ₅₀ do lixiviado	Cumprimento
<i>D. magna</i>	≤10	16,2	☺
<i>V. fischeri</i>	≤10	47,8	☺

☺: Verificação do limite indicado no documento CEMWE

De acordo com o indicado no Quadro 8.17, as CE_{50} obtidas nos ensaios recorrendo aos indicadores *D. magna* e *V. fischeri*, permitiram concluir que o lixiviado produzido pelo carvão Carbocol[®] não produziu efeitos ecotóxicos sobre estes organismos.

Relativamente ao carvão Carbocol[®], pode-se afirmar, de acordo com a metodologia adaptada do CEMWE, que não existe evidência para o considerar como tóxico ou ecotóxico.

8.2.2.1.4 CARÁCTER TÓXICO E ECOTÓXICO DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “A”

No Quadro 8.18 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros físico-químicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir das escórias e das cinzas do 1º e do 2º ciclones, produzidas no ensaio de incineração “A” e a situação de cumprimento destes limites.

Como se pode constatar pelo Quadro 8.18, o lixiviado produzido pelas escórias não apresentou qualquer parâmetro acima do limite definido pelo CEMWE, pelo que o material não foi considerado como tóxico.

Por oposição, a concentração de CrVI no lixiviado produzido pelas cinzas do 1º ciclone e a concentração deste parâmetro conjuntamente com a concentração de Cr e de compostos fenólicos, no lixiviado produzido pelas cinzas do 2º ciclone, implica que esses resíduos sejam classificados como tóxicos.

Quadro 8.18 – Verificação do carácter Tóxico dos resíduos produzidos no ensaio “A” (concentrações em mg/L)

Parâmetro	Concentração-limite indicada no CEMWE	Escórias		Cinzas do 1º ciclone		Cinzas do 2º ciclone	
		Concentração no lixiviado	Cumprimento	Concentração no lixiviado	Cumprimento	Concentração no lixiviado	Cumprimento
As	>0,05	0,017	☺	<0,003	☺	<0,003	☺
Cd	>0,2	<0,03	☺	<0,03	☺	<0,03	☺
Cr	>0,5	<0,05	☺	0,16	☺	<u>0,52</u>	☹
Cu	>0,5	<0,04	☺	<0,04	☺	<0,04	☺
Hg	>0,05	<0,001	☺	<0,001	☺	<0,001	☺
Ni	>0,5	<0,06	☺	<0,06	☺	<0,06	☺
Pb	>0,5	<0,1	☺	<0,1	☺	<0,1	☺
Zn	>2	<0,01	☺	0,016	☺	<0,01	☺
Sn	>2	<0,43	☺	<0,43	☺	<0,43	☺
CrVI	>0,1	<0,05	☺	<u>0,11</u>	☹	<u>0,41</u>	☹
Cianetos livres	>0,1	<0,01	☺	0,016	☺	<0,01	☺
Comp. Fenólicos	>0,1	<0,05	☺	<0,05	☺	<u>0,14</u>	☹

☺: Verificação do limite indicado no documento CEMWE; ☹: Não verificação do limite indicado no documento CEMWE

No Quadro 8.19 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros ecotoxicológicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir das escórias, das cinzas do 1º e do 2º ciclones, produzidas no ensaio de incineração “A” e a situação de cumprimento destes limites.

Quadro 8.19 – Verificação do carácter Ecotóxico dos lixiviados produzidos no ensaio “A”
(concentrações em % de diluição)

Lixiviado	Bio-indicador	CE ₅₀ definido no CEMWE	CE ₅₀ do lixiviado	Cumprimento
Escórias	<i>Daphnia magna</i>	≤10	39,3	☺
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	>99	☺
Cinzas do 1º ciclone	<i>Daphnia magna</i>	≤10	<u>10</u>	☹
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	24,2	☺
Cinzas do 2º ciclone	<i>Daphnia magna</i>	≤10	>95	☺
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	>99	☺

Relativamente aos parâmetros ecotoxicológicos, apenas o lixiviado produzido pelas cinzas do 1º ciclone foi considerado ecotóxico, devido ao resultado obtido com o indicador *D. magna*.

Relativamente aos materiais produzidos no ensaio de incineração “A”, pode-se afirmar que existem evidências para considerar as cinzas do 1º ciclone como tóxicas e ecotóxicas e as cinzas do 2º ciclone como tóxicas e não ecotóxicas. Relativamente às escórias tal não sucedeu, podendo-se afirmar que não existe evidências de ecotoxicidade ou de toxicidade.

8.2.2.1.5 CARÁCTER TÓXICO E ECOTÓXICO DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “B”

No Quadro 8.20 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros físico-químicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir das escórias, das cinzas do 1º e do 2º ciclones, produzidas no ensaio de incineração “B” e a situação de cumprimento destes limites.

Quadro 8.20 – Verificação do carácter Tóxico dos resíduos produzidos no ensaio “B” (concentrações em mg/L)

Parâmetro	Concentração-limite indicada no CEMWE	Escórias		Cinzas do 1º ciclone		Cinzas do 2º ciclone	
		Concentração no lixiviado	Cumprimento	Concentração no lixiviado	Cumprimento	Concentração no lixiviado	Cumprimento
As	>0,05	<0,003	☺	<0,003	☺	<u>0,051</u>	☹
Cd	>0,2	<0,03	☺	<0,03	☺	<0,03	☺
Cr	>0,5	<0,05	☺	<0,05	☺	0,09	☺
Cu	>0,5	<0,04	☺	<0,04	☺	<0,04	☺
Hg	>0,05	<0,001	☺	<0,001	☺	<0,001	☺
Ni	>0,5	<0,06	☺	<0,06	☺	<0,06	☺
Pb	>0,5	<0,1	☺	<0,1	☺	<0,1	☺
Zn	>2	0,14	☺	<0,01	☺	<0,01	☺
Sn	>2	<0,43	☺	<0,43	☺	<0,43	☺
CrVI	>0,1	<0,05	☺	<0,05	☺	0,07	☺
Cianetos livres	>0,1	<0,01	☺	0,014	☺	<0,01	☺
Comp. Fenólicos	>0,1	<0,05	☺	<0,05	☺	<0,05	☺

☺: Verificação do limite indicado no documento CEMWE; ☹: Não verificação do limite indicado no documento CEMWE

De acordo com os dados indicados no Quadro 8.20, apenas as cinzas do 2º ciclone foram consideradas como tóxicas devido à concentração de arsénio determinada no lixiviado produzido por este material.

No Quadro 8.21 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros ecotoxicológicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir das escórias, das cinzas do 1º e do 2º ciclones, produzidas no ensaio de incineração “B” e a situação de cumprimento destes limites.

Quadro 8.21 – Verificação do carácter Ecotóxico dos lixiviados produzidos no ensaio “B”
(concentrações em % de diluição)

Lixiviados	Bio-indicador	CE ₅₀ definido no CEMWE	CE ₅₀ do lixiviado	Cumprimento
Escórias	<i>Daphnia magna</i>	≤10	21,3	☺
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	>99	☺
Cinzas do 1º ciclone	<i>Daphnia magna</i>	≤10	14,7	☺
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	22,7	☺
Cinzas do 2º ciclone	<i>Daphnia magna</i>	≤10	>95	☺
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	>95	☺

De acordo com o indicado no Quadro 8.21, as CE₅₀ obtidas nos ensaios recorrendo aos indicadores *D. magna* e *V. fischeri* permitiram concluir que os lixiviados produzidos pelas escórias e pelas cinzas volantes não produziram efeitos que permitam classificar o resíduo original como ecotóxico.

Relativamente aos materiais produzidos no ensaio de incineração “B”, de acordo com a metodologia adaptada do CEMWE, pode-se afirmar que existem evidências para considerar as cinzas volantes provenientes do 2º ciclone como tóxicas e não ecotóxicas. Relativamente às escórias e cinzas do 1º ciclone, pode afirmar-se que não existem evidências de ecotoxicidade ou de toxicidade.

8.2.2.1.6 CARÁCTER TÓXICO E ECOTÓXICO DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “C”

No Quadro 8.22 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros físico-químicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir das escórias, das cinzas do 1º e do 2º ciclones, produzidas no ensaio de incineração “C” e a situação de cumprimento destes limites.

Como se pode constatar pelo Quadro 8.22, o lixiviado produzido pelas escórias não apresentou qualquer parâmetro acima do limite definido pelo CEMWE, pelo que o material não foi considerado como tóxico. Por oposição, a concentração de Cr e de Cr(VI) no lixiviado produzido pelas cinzas do 2º ciclone, assim como a concentração destes parâmetros, conjuntamente com a concentração de compostos fenólicos no lixiviado produzido pelas cinzas do 1º ciclone, permitiram concluir que estes dois materiais devem ser considerados tóxicos.

Quadro 8.22 – Verificação do carácter Tóxico dos resíduos produzidos no ensaio “C” (concentrações em mg/L)

Parâmetro	Concentração-limite indicada no CEMWE	Escórias		Cinzas do 1º ciclone		Cinzas do 2º ciclone	
		Concentração no lixiviado	Cumprimento	Concentração no lixiviado	Cumprimento	Concentração no lixiviado	Cumprimento
As	>0,05	<0,003	☺	<0,003	☺	<0,003	☺
Cd	>0,2	<0,03	☺	<0,03	☺	<0,03	☺
Cr	>0,5	0,13	☺	<u>1,5</u>	☹	<u>1,9</u>	☹
Cu	>0,5	<0,04	☺	<0,04	☺	<0,04	☺
Hg	>0,05	<0,001	☺	<0,001	☺	<0,001	☺
Ni	>0,5	<0,06	☺	<0,06	☺	0,26	☺
Pb	>0,5	<0,1	☺	<0,1	☺	<0,1	☺
Zn	>2	<0,01	☺	<0,01	☺	0,04	☺
Sn	>2	<0,43	☺	<0,43	☺	<0,43	☺
CrVI	>0,1	0,08	☺	<u>1,1</u>	☹	<u>1,2</u>	☹
Cianetos livres	>0,1	<0,01	☺	<0,01	☺	<0,01	☺
Comp. Fenólicos	>0,1	<0,05	☺	<u>0,14</u>	☹	<0,05	☺

☺: Verificação do limite indicado no documento CEMWE; ☹: Não verificação do limite indicado no documento CEMWE

No Quadro 8.23 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros ecotoxicológicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir das escórias, das cinzas do 1º e do 2º ciclones, produzidas no ensaio de incineração “B” e a situação de cumprimento destes limites.

Quadro 8.23 – Verificação do carácter Ecotóxico dos lixiviados produzidos no ensaio “C”
(concentrações em % de diluição)

Lixiviado	Bio-indicador	CE ₅₀ definido no CEMWE	CE ₅₀ do lixiviado	Cumprimento
Escórias	<i>Daphnia magna</i>	≤10	44,9	☺
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	>99	☺
Cinzas do 1º ciclone	<i>Daphnia magna</i>	≤10	57,6	☺
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	>99	☺
Cinzas do 2º ciclone	<i>Daphnia magna</i>	≤10	66,5	☺
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	>99	☺

De acordo com o indicado no Quadro 8.23, as CE₅₀ obtidas nos ensaios recorrendo aos indicadores *D. magna* e *V. fischeri* permitiram concluir que os lixiviados produzidos pelas escórias e pelas cinzas volantes, não produziram efeitos que permitam classificar o resíduo original como ecotóxico.

Relativamente aos materiais produzidos no ensaio de incineração “C”, de acordo com a metodologia adoptada, pode-se afirmar que existem evidências para considerar as cinzas volantes como tóxicas e não ecotóxicas. Relativamente às escórias tal não sucede, podendo afirmar-se que não existe evidência de situação de ecotoxicidade ou de toxicidade.

8.2.2.1.7 CARÁCTER TÓXICO E ECOTÓXICO DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NO ENSAIO “D”

No Quadro 8.24 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros físico-químicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir das escórias, das cinzas do 1º e do 2º ciclones, produzidas no ensaio de incineração “D” e a situação de cumprimento destes limites.

Quadro 8.24 – Verificação do carácter Tóxico dos resíduos produzidos no ensaio “D” (concentrações em mg/L)

Parâmetro	Concentração-limite indicada no CEMWE	Escórias		Cinzas do 1º ciclone		Cinzas do 2º ciclone	
		Concentração no lixiviado	Cumprimento	Concentração no lixiviado	Cumprimento	Concentração no lixiviado	Cumprimento
As	>0,05	<0,003	☺	<0,003	☺	<0,003	☺
Cd	>0,2	<0,03	☺	<0,03	☺	<0,03	☺
Cr	>0,5	<0,05	☺	0,16	☺	<0,05	☺
Cu	>0,5	<0,04	☺	0,09	☺	<0,04	☺
Hg	>0,05	<0,001	☺	<0,001	☺	<0,001	☺
Ni	>0,5	<0,06	☺	<0,06	☺	<u>0,51</u>	☹
Pb	>0,5	<0,1	☺	<0,1	☺	<0,1	☺
Zn	>2	<0,01	☺	0,06	☺	0,73	☺
Sn	>2	<0,43	☺	<0,43	☺	<0,43	☺
CrVI	>0,1	<0,05	☺	<u>0,13</u>	☹	<0,05	☺
Cianetos livres	>0,1	<0,01	☺	<0,01	☺	<0,01	☺
Comp. Fenólicos	>0,1	<0,05	☺	<0,05	☺	<0,05	☺

☺: Verificação do limite indicado no documento CEMWE; ☹: Não verificação do limite indicado no documento CEMWE

Como se pode constatar pela observação do Quadro 8.24, o lixiviado produzido pela escória não apresentou qualquer parâmetro acima do limite definido pelo CEMWE, pelo que estes materiais não foram considerados como tóxicos. Por oposição, a concentração de Ni, no lixiviado produzido pelas cinzas do 2º ciclone e a concentração de Cr VI, no lixiviado produzido pelas cinzas do 1º ciclone, permitiu concluir que estes materiais devem ser considerados tóxicos.

No Quadro 8.25 encontram-se definidos os limites de concentração dos parâmetros ecotoxicológicos indicados no CEMWE, a concentração nos lixiviados produzidos a partir das escórias, das cinzas do 1º e do 2º ciclones, produzidas no ensaio de incineração “D” e a situação de cumprimento destes limites

Quadro 8.25 – Verificação do carácter Ecotóxico dos lixiviados produzidos no ensaio “D”
(concentrações em % de diluição)

Lixiviado	Bio-indicador	CE ₅₀ definido no CEMWE	CE ₅₀ do lixiviado	Cumprimento
Escórias	<i>Daphnia magna</i>	≤10	>95	☺
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	47,3	☺
Cinzas do 1º ciclone	<i>Daphnia magna</i>	≤10	42,6	☺
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	>99	☺
Cinzas do 2º ciclone	<i>Daphnia magna</i>	≤10	>95	☺
	<i>Vibrio fischeri</i>	≤10	>99	☺

De acordo com o indicado no Quadro 8.25, as CE₅₀ obtidas nos ensaios recorrendo aos indicadores *D. magna* e *V. fischeri*, permitiram concluir que os lixiviados produzidos pelas escórias e pelas cinzas volantes não produziram efeitos que permitam classificar o resíduo original como ecotóxico.

Relativamente aos materiais produzidos no ensaio de incineração “D”, de acordo com a metodologia adaptada do CEMWE, pode-se afirmar que existem evidências para considerar as cinzas volantes como tóxicas e não ecotóxicas. Relativamente às escórias tal não sucede, podendo-se afirmar que não existem evidências de situações de ecotoxicidade ou de toxicidade.

8.2.2.1.8 AVALIAÇÃO GLOBAL DOS CARÁCTER TÓXICO E ECOTÓXICO DAS CINZAS E DOS MATERIAIS QUE LHEM DERAM ORIGEM

A lama Biogran[®] foi o único dos materiais de partida, que obteve a classificação de tóxico, devido à composição do seu lixiviado, de acordo com a metodologia de avaliação baseada no CEMWE.

Relativamente às cinzas obtidas nos quatro ensaios de incineração, verificou-se que nenhuma das cinzas de fundo produzidas foi classificada como tóxica ou ecotóxica, de acordo com a metodologia baseada no CEMWE. Aliás, os valores de IQE relativos aos lixiviados produzidos pelas cinzas de fundo, foram substancialmente reduzidos e consideravelmente inferiores aos IQE dos lixiviados das cinzas volantes.

Para a compreensão e interpretação dos resultados relativos às cinzas volantes dos ensaios “A” e “B”, recorda-se que o ensaio “B” se caracterizou por uma maior admissão de massa de combustível e, ainda, por uma taxa de emissão de metais, para a atmosfera mais elevada, do que o verificado no ensaio “A”.

Recorda-se, ainda, que aquando da elaboração dos Índices Químicos, ficou demonstrado que os lixiviados das cinzas volantes provenientes do ensaio “C” apresentaram os valores mais elevados de IQE, de entre os resíduos provenientes dos quatro ensaios de incineração. Estes elevados valores de IQE poderiam ser considerados como indicadores de uma muito provável classificação destes resíduos como tóxicos. Será que assim sucedeu?

De facto, as cinzas provenientes do 2º ciclone, devido à composição físico-química dos lixiviados que lhes deram origem, foram, na sua totalidade, classificadas como tóxicas.

As cinzas do 1º ciclone foram todas classificadas como tóxicas, excepto aquelas provenientes do ensaio “B” (mono-combustão de lama Biogran[®]). A ausência de toxicidade elevada no ensaio “B” poderá ter sido devido a uma maior taxa de emissão para a atmosfera. Este facto terá conduzido a uma menor concentração dos parâmetros considerados no CEMWE e a outros parâmetros que sejam especialmente promotores de (eco)toxicidade.

No entanto, esta composição físico-química e a consequente classificação de toxicidade, não se traduziu em consequências a nível dos indicadores biológicos, uma vez que, apenas as

cinzas do 1º ciclone, produzidas no ensaio “A”, foram classificadas como ecotóxicas devido ao valor de EC_{50} obtido relativamente ao ensaio efectuado com o organismo *D. magna*.

Porque se não verificou ecotoxicidade, quando se verificou toxicidade? Terá essa situação algo a ver com o número limitado de ensaios biológicos efectuados? Será que tal resulta da aplicação do princípio de prevenção aquando da definição dos limites relativos aos parâmetros físico-químicos? São questões que ficam por responder.

8.2.3 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NO COMPORTAMENTO DOS INDICADORES ECOTOXICOLÓGICOS

Até ao momento, os diversos materiais envolvidos no presente trabalho experimental foram ordenados do ponto de vista da sua composição química, através da determinação de Índices Químicos. Foi efectuado, ainda, a classificação destes materiais, de acordo com a metodologia descrita no documento CEMWE.

No entanto, estas duas abordagens foram efectuadas, de certo modo, individualmente. Isto é, não se procurou estabelecer qualquer relação matemática entre as variáveis envolvidas. Neste sentido considerou-se relevante o esclarecimento da seguinte questão: verificou-se, ou não, alguma relação entre as UT e os parâmetros analisados?

Com o objectivo de responder a estas questões, analisaram-se, nesta fase, algumas relações existentes entre:

- 1) as Unidades de Toxicidade (UT), obtidas nos ensaios ecotoxicológicos recorrendo aos indicadores *V. fischeri* e *D. magna*, e o IQEmáx; e
- 2) as UT e as concentrações relativas aos diversos parâmetros físico-químicos, determinados nos ensaios de lixiviação.

8.2.3.1 RELAÇÃO ENTRE AS UT E O IQE MÁXIMO

As UT reflectem o efeito da composição físico-química de um dado lixiviado sobre um dado organismo, sujeito ao contacto com ele, em condições específicas. Admite-se que quanto maior for a concentração de um dado elemento que confere toxicidade em relação a um determinado organismo, num determinado lixiviado, menor será a CE₅₀ e, consequentemente, maior será o valor de UT correspondente.

Face a esta hipótese analisou-se a relação existente entre cada UT e o IQEmáx de cada um dos lixiviados obtidos. O critério de escolha do IQ encontra-se relacionado com o facto de este índice agregar, de um modo ponderado, um conjunto de parâmetros físico-químicos, analisados nos lixiviados. Sublinha-se e relembra-se que o IQEmáx foi definido em função

dos limites indicados no documento CEMWE, de acordo com a metodologia indicada anteriormente, e que existe uma proporcionalidade directa entre este índice e a concentração dos parâmetros físico-químicos que foram determinados num dado lixiviado.

Indica-se, na Figura 8.51, a relação verificada nos lixiviados, entre o valor de IQEmáx e as UT referentes aos ensaios realizados com os organismos *D. magna* e *V. fischeri*.

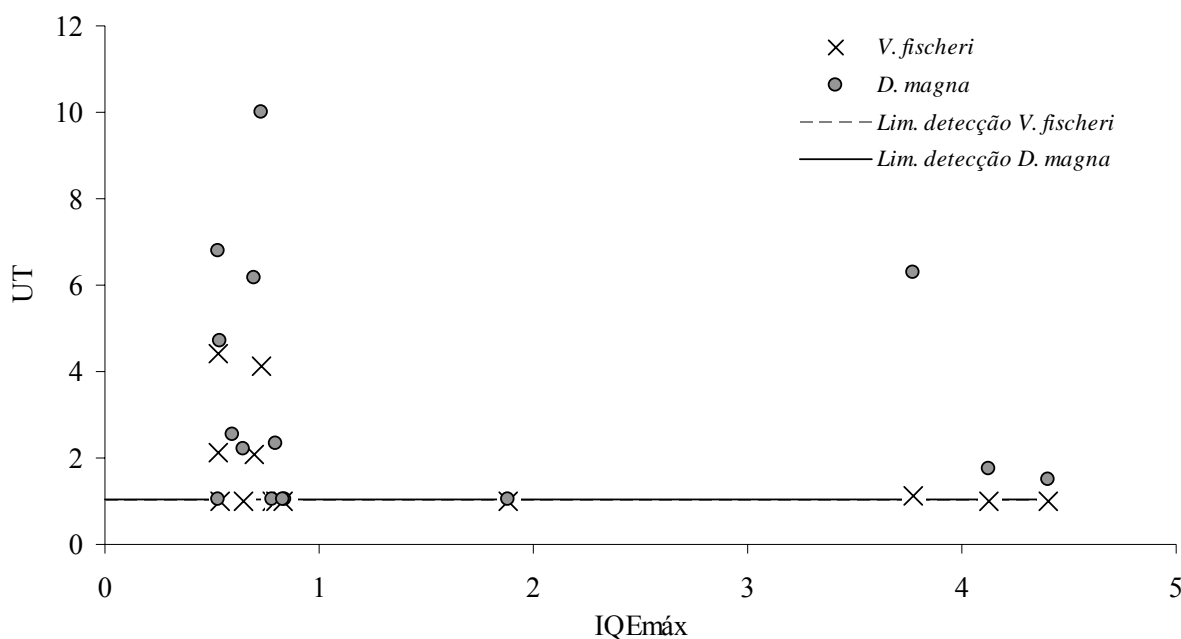


Figura 8.51 – Relação entre as UT e os IQE máx

Como se pode depreender pela observação da Figura 8.51, não se torna evidente a existência de uma qualquer relação entre o IQEmáx e as UT, em relação aos dois organismos estudados.

Relativamente ao organismo *V. fischeri*, verificou-se alguma toxicidade para valores de IQEmáx relativamente reduzidos, tal como se observaram valores diminutos de UT para valores de IQEmáx elevados.

No que diz respeito ao organismo *D. magna*, o comportamento deste foi semelhante ao do organismo *V. fischeri*. Verificou-se, no entanto, uma sensibilidade média mais elevada do organismo *D. magna*, quando em contacto com os diferentes lixiviados, comparativamente com o verificado quanto ao organismo *V. fischeri*. Um facto que demonstra esta diferença na sensibilidade será o valor médio das UT de cada organismo: a média das UT para o organismo *V. fischeri* foi inferior ou igual a 1,6; a média das UT para o organismo *D. magna* foi inferior ou igual a 3,3. Esta majoração deve-se ao facto de alguns lixiviados não terem

apresentado valores de CE_{50} detectáveis em relação aos dois organismos. Isto é, alguns dos valores de UT, de alguns dos lixiviados, apresentaram valores inferiores ao limite mínimo detectável pelo método aplicado (1,01 no ensaio efectuado com o organismo *V. fischeri* e 1,05 no ensaio efectuado com o organismo *D. magna*).

8.2.3.2 RELAÇÃO ENTRE AS UT E OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ANALISADOS

O exercício anterior permitiu constatar a ausência de qualquer relação evidente entre as UT e o IQEmáx. Isto significa, aparentemente, que a toxicidade dos lixiviados não resultou da composição global dos parâmetros considerados no IQE.

Mas será que se ficou a dever a algum dos parâmetros em particular? Para o verificar foram analisadas as relações existentes entre cada um dos parâmetros físico-químicos determinados e os valores das UT.

Verificou-se que nenhum dos parâmetros físico-químicos analisados revelou uma relação com as UT, excepto os parâmetros condutividade e pH. São estas relações que serão apresentadas seguidamente.

UT versus condutividade

Na Figura 8.52 é apresentada a relação existente entre a condutividade dos lixiviados e os valores das respectivas UT.

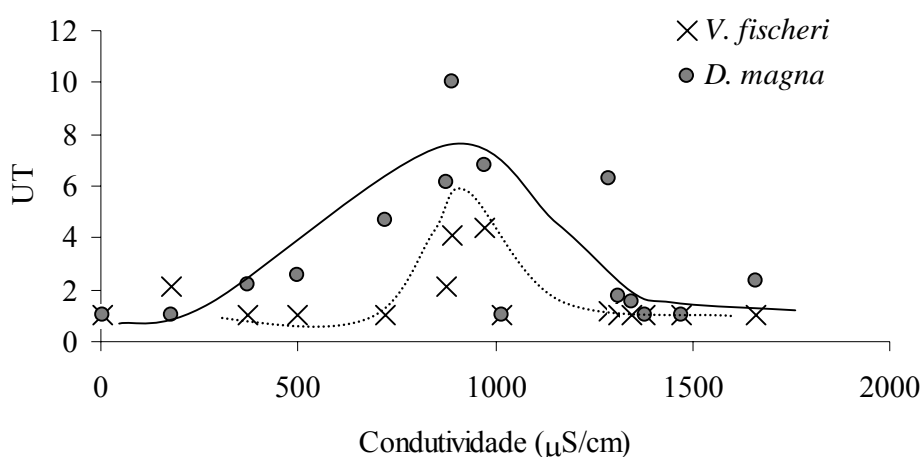


Figura 8.52 – Relação entre as UT e a condutividade do lixiviado

Nos dados obtidos no presente trabalho observaram-se “picos” de toxicidade nos lixiviados com condutividade no intervalo entre 800 e 1100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Considerou que estes “picos” de toxicidade se deveram à presença de um ião, ou de um conjunto de iões, que conferiram especial toxicidade aos organismos.

Apesar de se conseguir estabelecer, aparentemente, uma curva característica, considerou-se que não existe uma relação devida à acção exclusiva da condutividade e as UT.

UT versus pH

Na Figura 8.53 é apresentado a relação entre o pH dos lixiviados e as respectivas UT.

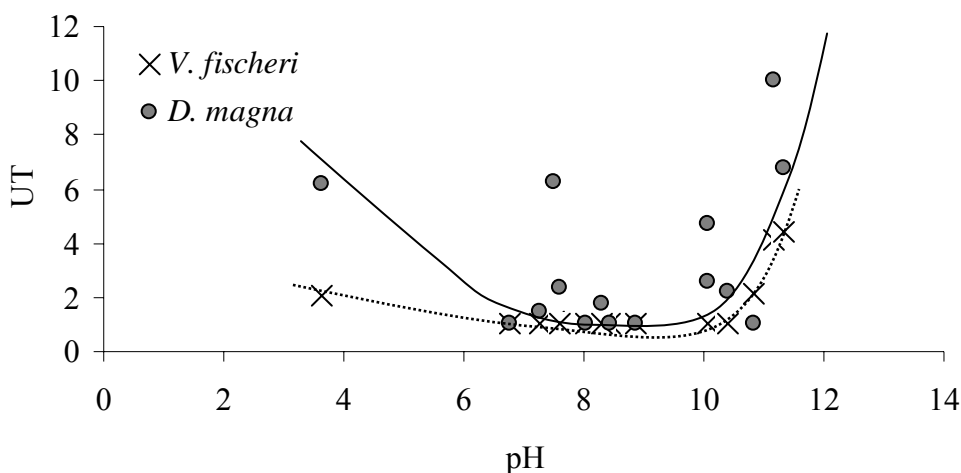


Figura 8.53– Relação entre as UT e o pH dos lixiviados

De acordo com os dados apresentados pela empresa responsável pelo desenvolvimento e comercialização do teste ecotoxicológico com o indicador *V. fischeri* (Azur Environmental), este organismo-teste encontra-se adaptado a meios nos quais o intervalo de pH varia entre 6,5 e 8,5. Fora destes intervalos óptimos de pH, manifesta-se a actividade do H^+ e do OH^- sobre estes organismos, pelo que este parâmetro actua em termos de toxicidade, como qualquer outro parâmetro físico-químico. O organismo *D. magna* responde de um modo idêntico às alterações do pH, tal como foi indicado pela empresa que desenvolve e comercializa este produto (Microbiotest. Inc).

Os dados, relativos aos intervalos de pH óptimos indicados pelas empresas Azur Environmental e Microbiotest. Inc, poderão explicar os resultados apresentados na Figura 8.53, uma vez que fora do intervalo óptimo se verificou, de um modo geral, o aumento dos valores das UT.

Dado que os lixiviados produzidos são caracterizados por um conjunto de parâmetros físico-químicos, a alteração do pH poderá alterar a disponibilidade de alguns destes parâmetros em relação aos organismos utilizados, como será o caso dos metais e/ou do seu potencial de actividade, influenciado pela força iónica ou pelo potencial redox.

Ficam, portanto, por responder as seguintes questões: foi o pH o único parâmetro a afectar a toxicidade sobre os organismos?; que outros parâmetros poderão ter afectado a toxidade sobre os organismos? Estas questões têm ainda resposta, pelo menos neste trabalho.

8.2.4 INFLUÊNCIA DO pH NA SOLUBILIDADE DOS METAIS ESTUDADOS

Uma das questões que se pode colocar neste trabalho é a seguinte: terá o pH do lixiviado influenciado a solubilidade dos metais emitidos a partir dos diversos materiais analisados?

A solubilização dos metais pesados pode ser função, entre outros factores e tal como foi referido anteriormente, do pH do meio. O comportamento à lixiviação, dos metais presentes num dado material em contacto com um dado agente lixiviante (neste caso concreto a água desmineralizada), é variável. Isto é, a extensão de lixiviação difere, por exemplo, com o metal, com a forma desse metal, com o material e com as condições de lixiviação.

Procurou-se, nesta fase, estabelecer uma relação entre o pH do lixiviado e a solubilidade dos metais analisados. Optou-se por considerar, para este efeito, a solubilidade expressa em percentagem de solubilidade. Esta opção encontra-se relacionada com o facto de se ter considerado que não é adequado o estabelecimento de uma eventual relação, entre o pH e concentração expressa em mg/l, uma vez que sabe que a lixiviação depende da quantidade desse metal existente no material a lixiviar. Este valor percentual foi calculado do seguinte modo:

- 1) Considerou-se a concentração de um dado elemento, num determinado lixiviado produzido por um dado resíduo, expressa em mg/l;
- 2) Transformou-se essa concentração, expressa em mg/l, para mg/kg. Considerou-se a razão líquido-sólido envolvida nos ensaio de incineração e exprimiu-se a concentração em mg/kg, (L_X);
- 3) Considerou-se a concentração de um dado elemento, obtida através do ensaio de digestão, num determinado resíduo, expressa em mg/kg, (D_X);
- 4) Dividiu-se (L_X), por (D_X) e multiplicou-se por cem: $(L_X)/(D_X)*100$ (% solubilização).

Os dados relativos à percentagem de solubilização verificada nos lixiviados produzidos pelo material usado no leito, pelos combustíveis e pelos resíduos provenientes dos quatro ensaios de incineração, são apresentados no Quadro 8.26. Neste Quadro é ainda apresentada a percentagem média de solubilização para cada parâmetro e a percentagem média de solubilização por material.

Quadro 8.26 – Percentagens de solubilização, nos lixiviados dos diferentes materiais envolvidos no trabalho experimental, e respectivos valores de pH

Identificação do material		Parâmetro (% de solubilização verificada nos lixiviados)											% média solub. por material	pH
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe	Al	Sn		
Leito	Areia	1,46	11,7	4,14	4,14	3,55	4,15	4,14	1,42	3,88	1,85	5,24	4,15	8,87
Combust.	Biogran	0,11	2,03	1,93	0,97	0,03	8,61	0,39	0,16	0,04	0,03	2,57	1,53	7,51
	Carbocol	0,08	1,91	1,92	1,92	0,02	6,47	1,92	12,0	0,06	0,04	2,42	2,61	3,62
Ensaio A	Escórias	22,6	4,26	0,37	0,09	0,29	1,30	0,27	0,01	0,007	0,12	3,67	3,00	10,08
	C. 1º ciclone	1,23	2,84	0,37	0,05	0,41	0,38	0,17	0,007	0,006	0,06	6,18	1,06	11,15
	C. 2º ciclone	0,34	1,13	0,73	0,03	0,24	0,22	0,09	0,001	0,002	0,01	3,13	0,54	8,42
Ensaio B	Escórias	0,53	2,15	0,39	0,09	0,14	0,94	0,56	0,10	0,11	0,34	2,72	0,74	10,05
	C. 1º ciclone	0,23	2,19	0,15	0,05	0,14	0,27	0,15	0,005	0,003	0,09	2,77	0,55	11,32
	C 2º ciclone	3,99	1,65	0,30	0,04	0,15	0,36	0,06	0,004	0,002	0,008	3,14	0,88	8,02
Ensaio C	Escórias	1,04	4,05	0,83	0,34	0,24	0,65	1,57	0,03	0,07	0,23	5,13	1,29	10,41
	C. 1º ciclone	0,66	2,74	3,33	0,13	0,17	0,23	0,41	0,01	0,002	0,03	1,24	0,81	8,31
	C. 2º ciclone	0,62	3,04	5,92	0,09	0,26	0,89	0,29	0,02	0,002	0,007	3,84	1,36	7,25
Ensaio D	Escórias	4,11	4,11	2,39	4,11	0,16	4,11	4,11	0,18	0,02	0,17	5,20	2,61	10,82
	C. 1º ciclone	0,54	2,25	0,41	1,26	1,50	0,37	2,25	0,19	0,003	0,01	2,84	1,06	7,59
	C. 2º ciclone	1,18	4,69	0,35	0,60	0,52	4,06	4,69	2,14	0,003	0,01	5,94	2,20	6,76
% média solubil. por parâmetro		2,58	3,38	1,57	0,93	0,52	2,20	1,40	1,09	0,28	0,20	3,73	-	-

Nota: nas situações onde a concentração do parâmetro, no lixiviado e no ensaio de digestão, foi inferior ao limite de quantificação, foi considerado o seu valor para efeitos de cálculo

De acordo com o que se pode observar no Quadro 8.26, as solubilidades verificadas nos diversos materiais analisados foram, de um modo geral, reduzidas.

Quando a análise da solubilidade é efectuada parâmetro por parâmetro, verifica-se que o Sn foi o elemento que apresentou uma percentagem de solubilidade média mais elevada, de cerca de 3,7%. Salienta-se que uma contribuição para uma solubilidade desta ordem de grandeza se deve ao equilíbrio entre os valores médios de solubilização máxima em todos os lixiviados analisados.

Em seguida, registaram-se as solubilidades médias dos parâmetros Cd, As e Ni, com valores de 3,4%, 2,6% e 2,2%, respectivamente. Para os restantes parâmetros a solubilidade média foi inferior ou igual a 2%.

Do ponto de vista da análise por material, verificou-se que os materiais de partida (areia e combustíveis) apresentaram valores de solubilidade média mais elevados do que os restantes materiais, com valores de, respectivamente, 4,2% (areia), 1,5% (lama Biogran[®]) e 2,6% (carvão Carbocol[®]). As excepções a esta regra foram o lixiviado produzido pela escória proveniente do ensaio “A” devido, essencialmente, ao contributo do As e, de algum modo, os lixiviados produzidos no ensaio “D”. Nos restantes lixiviados, a solubilidade média foi inferior a 1,5%.

Segundo Lopes (2002), citando Pourbaix (1974), a lixiviação de metais a partir de lamas residuais urbanas pode ser justificada pelos valores de pH e do potencial redox, geralmente verificados nos lixiviados deste tipo de materiais. Essas condições de pH e de potencial redox, conduzem à “solubilização parcial dos hidróxidos de catiões bivalentes”.

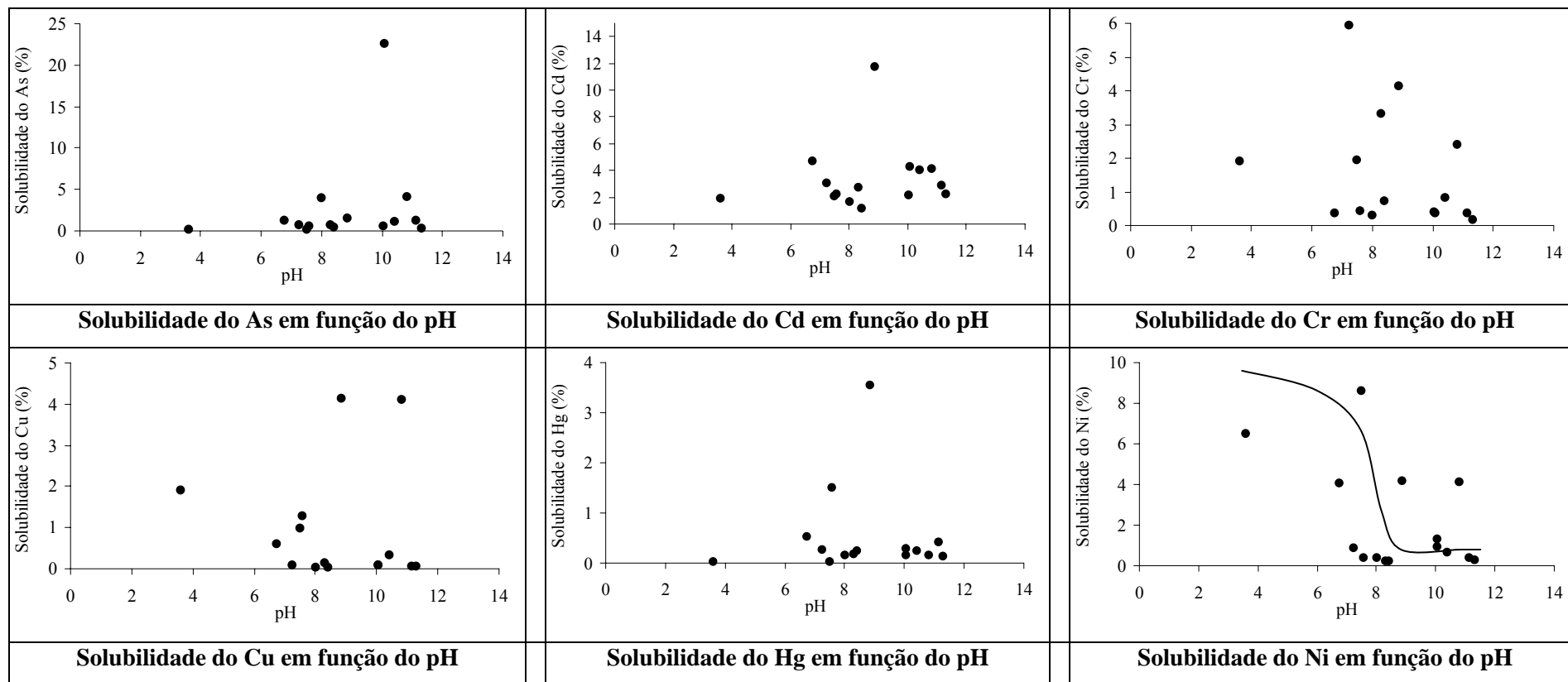
Individualmente pode-se afirmar que os parâmetros Ni, Zn e, em menor extensão, o Cr, o Cd e o Cu, revelaram solubilidades relativamente elevadas nos materiais combustíveis. De acordo com Lopes (2002) e Johnson *et al.* (1996), os níveis de lixiviação do Cu, a partir da lama Biogran[®], podem ser explicados pela presença de compostos orgânicos, que complexam aquele material.

Os elementos As, Cd, Cr, Ni e Pb também se solubilizaram de uma forma mais significativa nas escórias produzidas no ensaio “D” (mono-combustão de carvão). Aliás, neste ensaio

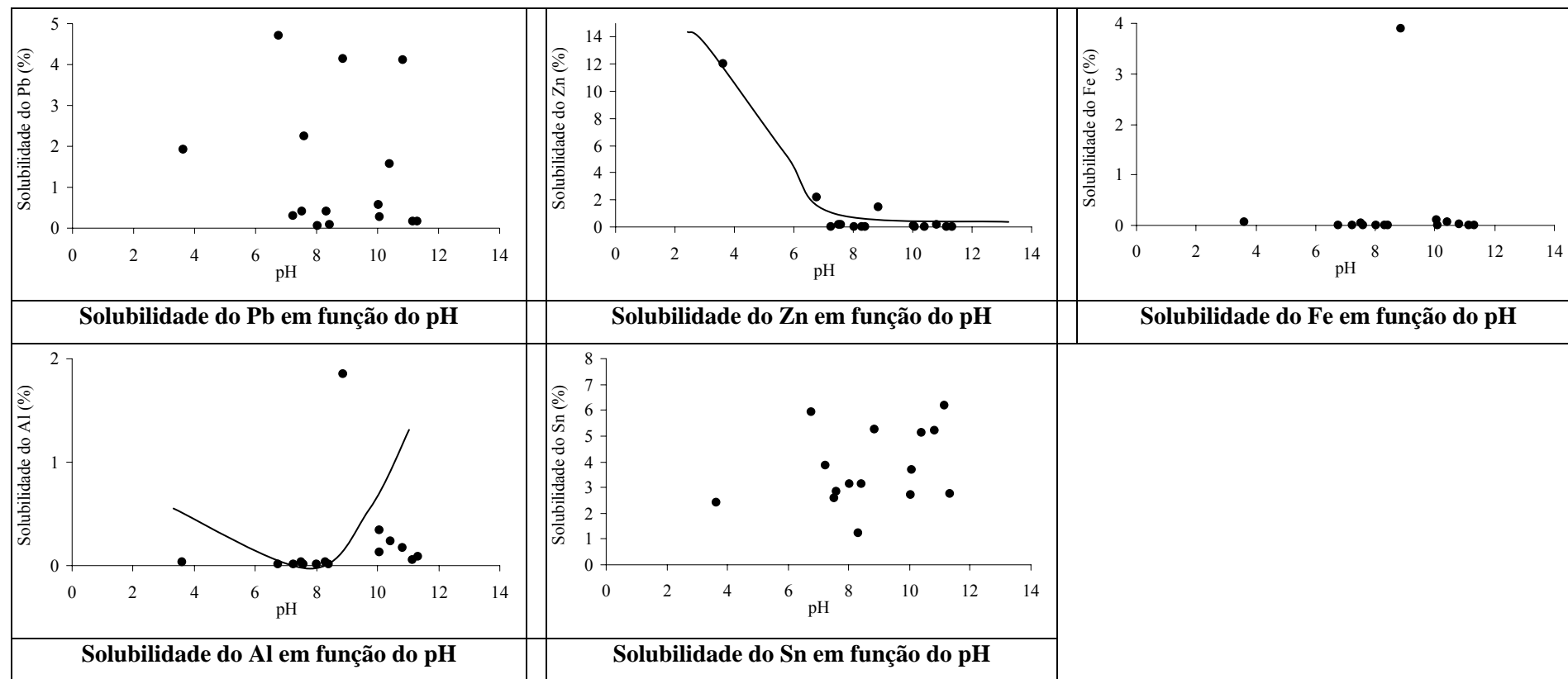
verificaram-se níveis de solubilização, de um modo geral, mais elevados aos dos restantes ensaios.

Na Figura 8.54 são indicadas as solubilidades de todos os elementos analisados, expressas em percentagem de solubilidade, em função do pH do lixiviado. Esta figura abrange, portanto, as condições verificadas na lixiviação do material do leito, dos combustíveis, das cinzas de fundo e das cinzas volantes. Apesar de a lixiviação dos elementos analisados ser distinta em cada um destes materiais, devido às suas propriedades específicas (Lopes, 2002), optou-se pela apresentação deste modo, para se tentar apresentar uma visão global das capacidades de lixiviação, dos diferentes elementos.

Figura 8.54 – Solubilidade do As, do Cd, do Cr, do Cu, do Hg, do Ni, do Pb, do Zn, do Fe, do Al e do Sn, em função pH do lixiviado (valores em % de solubilidade)



(continuação)



Nos parâmetros onde se verificou, aparentemente, a existência de alguma relação entre a solubilidade e o pH, foi apresentado uma curva-tipo. Faz-se notar que estas curvas tipo não obedecem a qualquer modelo matemático ou empírico. Representam, apenas, uma tendência observada visualmente.

Relativamente às diferentes solubilidades verificadas, em função do pH do lixiviado, considera-se importante apresentar os seguintes comentários:

- a) As solubilidades dos metais As, Cd, Pb, Cr, Cu, Fe, Hg e Sn não revelaram, aparentemente, qualquer dependência do pH de meio.

A explicação para a ausência de dependência entre a solubilidade do Cd e do Sn e o pH, deve-se ao facto de estes elementos não se encontrarem presentes nas cinzas, em quantitativos detectáveis pelo método analítico utilizado.

De acordo com Chandler *et al.* (1997), a reduzida lixiviação do Pb e do Cr, nalguns casos, poderá ser explicada pelos valores de pH do meio (entre 7 e 11). Para estes valores de pH a solubilidade destes dois elementos atinge valores mínimos. Paoletti (2002) defendeu, no entanto, que se podem registar níveis de lixiviação elevados para o Cr, devido à formação de cromatos que serão altamente solúveis. Terão sido estas formas de Cr que, aparentemente, se formaram no ensaio “C”.

A solubilidade do Cu no lixiviado da lama Biogran[®] pode ser explicada pela presença de compostos orgânicos no lixiviado e pela elevada afinidade do Cu para alguns destes compostos orgânicos (complexação e/ou especiação).

A lixiviação de As não apresenta, de acordo com Chandler *et al.* (1997), uma dependência do valor de pH do meio. De acordo com estes autores, o máximo de solubilidade verifica-se para valores próximos da neutralidade.

O Hg apresenta valores reduzidos nos lixiviados. De acordo com Chandler *et al.* (1997), a sua solubilidade é ainda mais reduzida para valores de pH entre 7 e 11, o que poderá explicar a diminuta solubilidade verificada nos lixiviados.

- b) O metal Al apresentou, devido, provavelmente, às suas propriedades anfotéricas, uma relação com o pH caracterizada pela formação de uma curva em “U” ou “V”: para valores de pH próximos da neutralidade não foi detectada a presença deste elemento; por oposição, para valores de pH de carácter alcalino, registou-se a solubilização deste metal. Estes dados são concordantes com aqueles encontrados por Sabbas *et al.* (2003), por exemplo.

- c) Os metais Ni e Zn revelaram um comportamento semelhante. Para valores de pH alcalinos, a percentagem de solubilidade foi nula ou quase, enquanto que, para valores de pH abaixo de sete, foi detectada uma tendência para uma maior solubilização, com a diminuição do valor deste parâmetro. Os resultados relativos ao Ni são concordantes com os dados indicados por Chandler (1997). No entanto, no que diz respeito ao elemento Ni, seria expectável, também segundo Chandler *et al.* (1997), verificou-se um aumento da sua solubilidade, devido à formação de hidróxidos, nos lixiviados que apresentaram um valor de pH alcalino.

9 CONCLUSÕES

O trabalho experimental em que a presente dissertação se baseou, tinha como objectivo responder a um conjunto de questões relacionadas com ensaios de mono-combustão de carvão e de uma lama residual urbana termicamente estabilizada e com a co-combustão da lama residual urbana com o carvão.

Apresentam-se, seguidamente, as principais conclusões que se considerou serem pertinentes relativamente aos pontos abordados no presente trabalho.

Balanços de massa

Um dos objectivos inicialmente propostos, consistiu em estabelecer o balanço de massa relativo aos quatro ensaios de incineração realizados pela equipa do INETI. Os balanços de massa efectuados, permitiram, com efeito, sustentar um conjunto de factos.

Face às taxas de emissão, de metais pesados, verificadas nos ensaios realizados (2,75 g/kg no ensaio “A”, 3,27 g/kg no ensaio “B”, 3,07 g/kg no ensaio “C” e 5,10 g/kg no ensaio “D”) parece poder concluir-se que, independentemente do eventual cumprimento dos limites legais relativamente à emissão de metais pesados, o sistema de controlo das emissões atmosféricas, de qualquer unidade de incineração, não poderá ser constituído unicamente por ciclones.

Face aos dados relativos às emissões, concluiu-se, como possível justificação da menor emissão de metais para a atmosfera verificada nos ensaios onde se utilizou como combustível, a lama Biogran[®], que: 1) os ciclones existentes nas instalações do INETI estão dimensionados para a retenção de partículas com as características das partículas emitidas pela combustão de lamas residuais urbanas, em particular da lama Biogran[®]; e/ou 2) a combustão do carvão originou uma maior emissão de metais, para a atmosfera, na forma gasosa.

Verificou-se, nos ensaios realizados, que a massa final obtida, relativamente a alguns dos elementos estudados, foi superior à massa inicialmente introduzida, através do combustível e material do leito. Este facto, que inviabilizou a possibilidade de obtenção de conclusões mais rigorosas, deverá ser tomado em conta em balanços de massa que se venham a realizar no futuro nas unidades de incineração, e em particular na unidade existente no INETI.

A classificação dos resíduos

Face aos resultados obtidos na avaliação do carácter tóxico e do carácter ecotóxico dos materiais originais (combustível e material do leito), considera-se que as cinzas de fundo são menos problemáticas, nesta matéria, do que as cinzas volantes. Deste modo, considera-se necessário tomar especial atenção a estes últimos resíduos, no que diz respeito à sua deposição final e/ou valorização.

Consideram-se importantes os resultados obtidos na caracterização da lama Biogran[®], dado que este material foi classificado como tóxico, devido à concentração de cianetos livres e compostos fenólicos. De acordo com o documento CEMWE, pode colocar-se a seguinte questão: Será que este material deverá ser aplicado no ambiente, por exemplo, como fertilizante agrícola?

Relação entre os níveis de toxicidade e os parâmetros físico-químicos

Procurou-se identificar qual a relação existente entre as UT, os parâmetros físico-químicos analisados e os valores do IQE. Não se identificou a existência de qualquer relação entre as UT e os IQE, assim como não se verificou a existência de qualquer relação entre as UT e os parâmetros analisados, excepto com o parâmetro pH.

Ficou por responder, neste trabalho, se a relação observada entre as UT e o pH dos lixiviados se ficou a dever, exclusivamente, ao parâmetro pH ou ao parâmetro pH e a outros que são afectados pela sua variação, como se verificou no caso dos metais pesados.

Efeito do pH na solubilização dos metais pesados

Verificaram-se valores de taxa de solubilização variáveis para os diferentes metais pesados analisados. Estes diferentes níveis de solubilidade deveram-se, essencialmente, ao tipo de material sujeito a lixiviação e às condições de lixiviação utilizadas.

Os resultados obtidos sugerem a existência de uma relação entre os valores de pH dos lixiviados e a solubilidade de alguns dos metais pesados analisados. Verificou-se, nomeadamente, a existência de uma relação entre o pH e os metais Ni, Zn e Al.

Como comentário final, julga-se importante referir que a não reciclagem dos metais presentes nas escórias e nas cinzas volantes, aliada a uma eficiência reduzida dos sistemas de controlo de emissões gasosas, poderá implicar, para além de uma perda monetária (devida à não recuperação de metais), impactes ambientais que deverão ser tomados em consideração.

Julga-se, ainda, que a avaliação do impacte da incineração de resíduos deverá tomar em consideração um conjunto mais extenso de factores para além das emissões gasosas, tais como os resíduos gerados e o balanço energético ao processo.

LIMITAÇÕES DO ESTUDO

O trabalho experimental desenvolvido caracterizou-se por algumas limitações que resultaram das limitações económicas do projecto que o sustentou. Apesar deste aspecto, procurou-se executar da melhor forma o trabalho experimental previsto inicialmente entre os parceiros do dito projecto.

Considerou-se que o trabalho experimental desenvolvido apresentou as seguintes limitações:

- Representatividade limitada do ambiente através da escolha de, apenas, dois indicadores biológicos. Os ensaios ecotoxicológicos reduziram-se a dois indicadores. Este número limitado de ensaios significa, naturalmente, uma reduzida representatividade dos diversos níveis tróficos. Para além do número reduzido de ensaios, o facto de estes representarem, apenas, testes de toxicidade aguda, não permitiu avaliar os efeitos crónicos, dos lixiviados produzidos, sobre os organismos;

- Representatividade limitada dos parâmetros físico-químicos escolhidos. No presente trabalho experimental teria sido útil a consideração de outros parâmetros, como por exemplo alguns compostos orgânicos característicos da incineração de resíduos e outros metais pesados. Estes elementos poderiam ter contribuído para o estabelecimento de uma melhor compreensão dos níveis de ecotoxicidade. Por sua vez, a consideração de parâmetros como os sulfatos, os cloretos, os fosfatos e o potencial redox, poderia ter contribuído para uma melhor definição do comportamento dos metais na volatilização na câmara de combustão e na lixiviação e com isto contribuído para uma melhor compreensão dos níveis de ecotoxicidade;

- Não se conseguiu detectar se os efeitos sobre os organismos se deveram exclusivamente ao pH do meio, a outro parâmetro físico-químico ou ao efeito acumulado entre o pH e um ou mais parâmetros físico-químicos;

- Não foi possível determinar a causa dos diferentes níveis de emissão de metais para a atmosfera;

- A impossibilidade de diferenciar as emissões na forma gasosa e na forma particulada não permitiu explicar, de uma forma inequívoca, as emissões, para a atmosfera, dos metais analisados.

REFERÊNCIAS

ADEME - French Ministry of Environment/Directorate for Prevention Pollution and Risk Control (1998) *Criterion and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity: proposal - CEMWE*", January, Paris

Agência da Água Francesa (2002) *Pollution toxique et écotoxicologie: notions de base (Guide Technique n°7)*, 84 pp

Agência para a Protecção Ambiental dos Estados Unidos da América (1992) *Toxicity Characteristic Leaching Procedure – method 1311*, Ed. 1

Åmand, L.-E. Miettinen-Westberg, H., Karlsson, M., Leckner, B., Coda, B., Hocquel, M., Berger, R., Hein, K. R. G., Feng, X. e Míhl, M. A. (2001) *Co-combustion of dried sewage sludge and coal – the fate of heavy metals*, 16th International Conference on Fluidized Bed Combustion, May 13-16; Reno, Nevada

APHA/AWWA/WPCF (ed.) (1996) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Ed, Washington

Beaubien, A., Lapierre, L., Bouchard, A. e Jolicoeur, C. (1986) *A multispecies toxicity assessment procedure using flow microcalorimetry comparison with other toxicity evaluation methods*. Toxicity Assessment, 1, pp. 187-200

Bresters, A. R., Coulomb, I., Deak, B., Matter, B., Saabye, A., Spinoso, L., Utvik, A. Ø., Uhre, L. e Meozzi, P. (1997) *Sludge Treatment and disposal, Management Approaches and Experiences*, ISWA - European Environment Agency

Calleja A., Baldasano J. e Mulet A. (1986) *Toxicity analysis of leachates from hazardous wastes via Microtox and D. magna*. Toxicity Assessment, 1, pp. 73-83.

Chandler, A. J., Eighmy, T. T., Hartlén, J., Hjelmar, O., Kosson, D. S., Sawell, S. E., van der Sloot, H. A. e Vehlow, J. (1997), *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*, Elsevier

Chang, R. (1994) *Química*, Mc. Graw Hill, p 1170

Comissão de gestão do Quadro Comunitário de Apoio III, *Plano de Desenvolvimento Regional 2000-2006*

UN-ECE (1998) *Convenção sobre a Poluição Atmosférica Trans-Fronteiriça a Longa Distância*

Corella, J., Toledo e J. M. (2000) *Incineration of doped sludges in fluidized bed. Fate and partitioning of six targeted heavy metals. I. Pilot plant used and results*, Journal of Hazardous Materials, B80, pp. 81–105

Danihelka, P., Volna, Z., Jones, J.M. e Williams, A. (2003) *Emission of trace toxic metals during pulverized fuel combustion of Czech coals*, International Journal of Energy Research, Vol. 27, Issue 13, pp. 1181-1203.

Decisão da Comissão 94/3/CE, de 20 de Dezembro de 1993

Decisão da Comissão n.º 2000/532/CE, de 3 de Maio de 2000

Decisão da Comissão n.º 2001/118/CE, de 16 de Janeiro de 2001

Decisão da Comissão n.º 2001/573/CE, de 23 de Julho de 2001

Decisão do Conselho 2003/33/CE, de 19 de Dezembro de 2002

Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio de 2002

Decreto-lei n.º 152/2002, de 23 de Maio de 2002

Decreto-Lei n.º 194/2000, de 21 de Agosto de 2000

Decreto-Lei n.º 273/98, de 2 de Setembro de 1998

Decreto-Lei n.º 276/99, de 23 de Julho de 1999

Decreto-Lei n.º 352/90, de 9 de Novembro de 1990

DIN 38414 S4 (1984) *Sludge and sediments (Group S) Determination os Leachability by water* (S) German standards, DIN-Normen, Beuth Verlag GmbH. Berlin

Directiva da Comissão n.º 98/15/CE, de 27 de Fevereiro de 1998

Directiva da Comissão n.º 83/467/CEE, de 29 de Julho de 1983

Directiva da Comissão n.º. 93/21/CEE, de 27 de Abril de 1993

Directiva do Conselho n.º 84/360/CEE, de 28 de Junho de 1984

Directiva do Conselho n.º 86/278/CEE, de 12 de Junho de 1986

Directiva do Conselho n.º 88/609/CEE, de 24 de Novembro de 1988

Directiva do Conselho n.º 90/496/CEE, de 24 de setembro de 1990

Directiva do Conselho n.º 91/271/CEE, de 21 de Maio de 1991

Directiva do Conselho n.º 91/689/CEE, de 12 de Dezembro de 1991

Directiva do Conselho n.º 94/67/CE, de 16 de Dezembro de 1994

Directiva do Conselho n.º 96/61/CE, de 24 de Setembro de 1996

Directiva do Conselho n.º 67/548/CEE, de 27 de Junho de 1967

Directiva do Conselho n.º. 1999/31/CE, de 26 de Abril de 1999

Directiva do Conselho n.º. 75/442/CEE, de 15 de Julho de 1975

Directiva do Conselho n.º. 84/360/CEE, de 28 de Junho de 1984

Directiva do Conselho n.º. 89/369/CEE, de 8 de Junho de 1989

Directiva do Conselho n.º. 91/689/CEE, de 12 de Dezembro de 1991

Directiva do Conselho n.º. 94/66/CE, de 15 de Dezembro de 1994

Directiva do Conselho n.º. 98C/300/04

Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho n.º 2000/76/CE, de 4 de Dezembro de 2000

Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho n.º. 2001/80/CE, de 23 de Outubro de 2001

Domingues, H. B. R. C. (1999) *Comportamento de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em solos tratados com lamas residuais urbanas*, Dissertação de Doutoramento, FCT/UNL

Ecke, H. (2003) *Sequestration of metals in carbonated municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash*, Waste Management, 23, pp. 631-640

Eighmy, T. T., Warner, K., Koelher, C. M., Krzanowski, J. E., Eusden Jr., J. D., Martin, J. R., Sawell, S. E. e Owen, G. T., (1995) *Speciation and leaching behaviour of elements in dry scrubber residue from waste program*, International Conference on Solid Waste Management Thermal Treatment & Waste-Energy Technologies (VIP-53), Air & Waste Management Association – EPA, pp. 683-708

EN 12457-2 (2002) *Characterization of waste leaching - Compliance test for leaching granular waste materials and sludges – Part 2: one stage batch at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)*. European Committee for Standardization (ed.), CEN, Brussels Belgium, 27 pp.

Eurostat – Serviços estatísticos da Comissão Europeia

Gadd, G. M. (1992) *Heavy metal pollutants: environmental and biotechnological aspects*, in Encyclopedia of microbiology, Vol. 2, Academic Press, Inc

GDEH/FCT/UNL, (2002) *Avaliação do Risco Tóxico/ECOTÓXICO de Cinzas Produzidas numa Unidade Piloto de Combustão por Leito Fluidizado - Parte II*, Reunião dos 18 Meses do Projecto BIMETAL, Julho

Gulyurtlu, I. e Monteiro, A.P. (1991) *Memória Descritiva do Reactor LF30*, LNETI/DEC, Lisboa, 54 pp.

Hage, J. L. T. e Mulder, E. (2004) *Preliminary assessment of three new European leaching tests Waste Management*, pp. 165-172

Hansen, J. B., Holm, P. E., Hansen, E. A. e Hjelmar, O. (2000) *Nordtest Technical Report 473 - Use of lysimeters for characterisation of leaching from soil and mainly inorganic waste materials – final report*, Danish Hydraulic Institute and VKI Institute for the Water Environment

Haug, T. Roger (1993) *The practical handbook of compost engineering*, Lewis Publishers

Instituto Nacional de Estatística (1991) *Censos 1991*

Instituto Nacional de Estatística (1999) *População servida com sistemas de drenagem de águas residuais, águas residuais drenadas e tratadas*

Instituto Nacional de Estatística (2001) *Censos 2001*

Instituto Nacional de Estatística (2002) *Percentagem de águas residuais tratadas e não tratadas, per capita, nas diferentes regiões de Portugal*

Instituto Nacional de Estatística, *População servida com sistemas de drenagem de águas residuais, águas residuais drenadas e tratadas*, 2002

ISO 11348-3 (2003) *Water quality – determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of Vibrio fischeri (luminescent bacteria test) – Part 3: method using freeze-dried bacteria*. ISO Standard, Water Quality, 1st edition, 90.93, ISO (ed.), 13 pp.

ISO 11465 (1993), *Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis - Gravimetric method*, ISO Standard, Soil Quality, 1st edition, 12.15, 4 pp.

ISO 6341 (1989), *Water quality – determination of the inhibition of the mobility of Daphnia magna Straus* (Cladocera, Crustacea), ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 3, Physical, Biological and Microbiological Methods, 1st edition (ISO (ed.)), pp. 63-70

ISO 7888 (1985), *Water quality – determination of electrical conductivity*, ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 3, Physical, Biological and Microbiological Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 25-30

Johnson, C. A., Kersten, M., Ziegler, F. e Moor, H. C. (1996), *Leaching behaviour and solubility controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash*, Waste Management, vol. 16, n 1-3, pp. 129-134

Jung, C.H., Matsuto, T., Tanaka, N. e Okada, T. (2004). *Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan*, Waste Management, 24, pp 381-391

Lapa, N. (2004), *Contribuição para o estudo da ecocompatibilidade de novos materiais para a construção civil*, Dissertação de Doutoramento, FCT-UNL

Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. e Oliveira, J. F. S. (2001) *Contributo para o estudo da ecocompatibilidade de novos materiais para a construção civil*, VII Congresso Nacional da Qualidade do Ambiente

Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. e Santos Oliveira, J. F. (2002a) *Avaliação da ecotoxicidade de resíduos: exemplo de aplicação a cinzas produzidas em unidades de combustão por leito fluidizado*

Lapa, N., Barbosa, R., Morais, J., Mendes, B., Mehu e J., Santos Oliveira, J.F. (2002b) *Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes*, Waste Management, 22, pp. 583-593

Lapa, N., Morais, J. e Oliveira, J. F. Santos, (sem data) *Valorização de lamas de estações de tratamento de águas residuais (ETAR's) como fertilizantes dos solos*, Monte de Caparica.

Lopes, M. H. S. D. (2002) *Estudo do comportamento de metais pesados na combustão de lamas residuais urbanas em leito fluidizado*, Dissertação de Doutoramento, FCT/UNL

Luoma, S. N. (1995). *Prediction of metal toxicity in nature from bioassays: Limitations and research needs*. p. 610-659 In A. Tessier and D. Turner (eds.). *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. John Wiley & Sons, LTD, Sussex, England.

Meima, J. A., van der Weijden, R. D., Eighmy, T. T. e Comans, R. N. J. (2002) *Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum*, Applied Geochemistry, pp. 1503-1513

Microbics Corporation (1992) *Microtox manual – toxicity testing handbook: data quality applying results*, Microbics Corp. (ed.), vol. 4, Carlsbad, pp. 401-476.

NEN 7341 (1995), *Leaching characteristics of solid (earthy and stony) building and waste materials. Leaching tests. Determination of the availability of inorganic components for leaching*, ECN, 1st ed., 91.100, 12 pp.

Nevers, N. (2000), *Air Pollution Control Engineering*, McGraw-Hill International Editions, 2nd Edition

NF T90-043 (1998) *Essais des eaux – dosage du chrome (VI): méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire*, AFNOR (ed.), 1^{er} tirage 88-10, 6 pp.

NF X31-210 (1992) *Déchet: essai de lixiviation*, AFNOR, Paris, 13 pp.

Office Fédéral de L'environnement, des Forêts et du Paysage (OFEFP) (1999), *Sites contaminés - Estimation de la mise en danger/Application de tests écotoxicologiques à des lixiviats de sites pollués*

Paoletti, F. (2002) *Behavior of oxyanions forming heavy metals in municipal solid waste incineration*, Dissertação para obtenção do grau de Doutor-Engenheiro, Institut für Technische Chemie

Piantone, P., Bodéan, F., Derie, R. e Depelsenaire, G. (2003) *Monitoring the stabilization of municipal solid waste incineration fly ash by phosphation: mineralogical and balance approach*, Waste Management, 23, pp. 225-243

Portal da Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos da América

Portal do Departamento das Ciências Geológicas da Universidade Politécnica Estatal (State Polytechnic University - Geological Sciences Department)

Portal www.mining-technology.com

Portaria n.º 286/93, de 12 de Março de 1993

Portaria n.º 399/97, de 18 de Junho de 1997

Portaria nº. 209/2004, de 3 de Março, publicada pelos Ministérios da Economia, da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas, da Saúde e das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente.

Pourbaix, M. (1974) *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Nace, Cebelcor.

Reich, J., Pasel, C, Herbel J.D. e Luckas M. (2002) *Effects of limestone addition and sintering on heavy metal leaching from hazardous waste incineration slag*, Waste Management, pp. 315-326

Reinman, C. e Caritat, P. (1998) *Chemical elements in the environment*, Springer-Verlag, Berlin, 397 pp.

Sabbas, T., Poletti, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R. e Lechner, P. (2003), *Management of municipal solid waste incineration residues* Waste Management, 23, pp. 61–88

Saenger, M. e Werther, J. (1999) *Mercury Emissions From German Fluidized Bed Sludge Incinerators - A Status Report - Paper No. FBC99-0042 of the 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Savannah, Georgia, USA

Santiago, S., van Slooten, K. B., PARDOS, M., Benninghoff, C., Dumas, M., Thybaud, E., Garrivier, F. (2002) *Guide pour l'utilisation des tests ecotoxicologiques*, Institut Forel/Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Sawyer, C. N., McCarty, P L. e Parkin G. F. (1994) *Chemistry for environmental engineering*, Mc Graw-Hill, 4th ed.

Saxena, S. C., e Jotshi, C. K. (1994) *Fluidized-bed incineration of waste materials*, Progress in Energy and Combustion Science, 20, pp. 281-324

Shaw, I. C. e Chadwick, J. (1998) *Principles of Environmental Toxicology*, Taylor and Francis Ltd

Stumm W. (1992) *Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. 1 st ed., John Wiley & Sons Inc, N.Y., Chichester.

Stumm, W. e Morgan, J. J. (1996) *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*, third edition, John Wiley & Sons

Tchobanoglous, G., Theisen, H. e Vigil, S. A. (1993) *Integrated solid waste management*, McGraw-Hill

UBiA (Ed.) (2001) *International Seminar on Waste Thermal Treatments at High Temperatures with Energy Recovery – Book of Communications*, Monte de Caparica, 31 May and 1 June, Portugal

União Europeia (2000) *Working Document on Sludge – 3rd draft*

USEPA method n 3051A (1998) *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*, USEPA (ed.), Revision 1, January, 25 pp.

Van Der Sloot H. A., Heasman L. e Quevauviller Ph. (1987) *Harmonization of leaching extraction tests*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands

Vasseur, P., Férard, J. F., Rast, C. e Weingertner, P. (1986) *Le test Microtox et le contrôle de la qualité des eaux*, J. Français Hydrol., 17, pp 153-162

Vehlow, J. (1996) *Municipal solid waste management in Germany*, Waste Management, pp. 367-374

Werther, J., Ogada, T. e Philippek, C. (1995) *Sewage sludge combustion in the fluidized bed Comparison of stationary and circulating fluidized bed techniques*, 13th International Conference on FBC, Ed. Heinschel, K. J - ASME, pp 951-962

Wetzel, R. G. (1993) *Limnologia*, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian

Yang, C-L. e Beltran, M. (2000) *Electrostatic precipitator for metal an particulate emission control*, J. Envir. Engineering, Volume 126, Issue 3, pp. 233-238